

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FISICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PATRICIA YSABEL POMA NUÑEZ

**Sínteses e Caracterizações Óptica e Estrutural de Nanopartículas de
LaF₃:Yb³⁺/Ho³⁺ e LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ e Cerâmicas Transparentes de Y₂O₃:Eu³⁺
e Y₂O₃:Tm³⁺**

Maceió -AL

2016

PATRICIA YSABEL POMA NUÑEZ

**Sínteses e Caracterizações Óptica e Estrutural de Nanopartículas de
LaF₃:Yb³⁺/Ho³⁺ e LaF₃:Yb³⁺/Tm³⁺ e Cerâmicas Transparentes de Y₂O₃:Eu³⁺
e Y₂O₃:Tm³⁺**

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como
requisito parcial para a obtenção do Título de
Doutor em Física da Matéria Condensa.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Maceió - AL

2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

N972s Poma Nuñez, Patricia Ysabel.
Síntese e caracterizações óptica e estrutural de nanopartículas de LaF_3 :
 $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e LaF_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e cerâmicas transparentes de Y_2O_3 : Eu^{3+} e
 Y_2O_3 : Tm^{3+} / Patricia Ysabel Poma Nuñez. - 2016.
145 f. : il., tabs.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.

Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 135-145.

1. Nanopartículas (NPs) de Fluoreto de Lantânio (LaF_3). 2. LaF_3 co-
dopadas com íons terras raras $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. 3. Propriedades
Ópticas e Estruturais das NPs de LaF_3 : $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e LaF_3 : $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. 4.
Síntese de Nanopartículas. 5. Cerâmicas Transparentes de Óxido de Ítria
(Y_2O_3). 6. Y_2O_3 dopadas com Tm^{3+} e Eu^{3+} . 7. Propriedades Termo-
Ópticas. I. Título.

CDU: 535.373.2



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

“Sínteses e caracterizações óptica e estrutural de nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e cerâmicas transparentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ ”

por

Patrícia Ysabel Poma Nuñez

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade de Alagoas, Wagner Ferreira da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Mario Roberto Meneghetti, do Instituto Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas e Zélia Soares Macedo, do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe, consideram a candidata aprovada com grau “A” – Com Louvor.

Maceió, 28 de agosto de 2015

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Prof. Dr. Wagner Ferreira da Silva

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Prof. Dr. Zélia Soares Macedo

Dedico este trabalho a Hector, Maria e Odón pela força e incentivo em todo o meu progresso.

Agradecimentos

A Deus, por todas as bênçãos recebidas ao longo de minha vida e pela força suprema permitindo superar os obstáculos que se apresentaram durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais e irmãos, grandes incentivadores na busca pelo crescimento pessoal, que mesmo estando longe sempre estão presentes em meu dia a dia.

Ao Odón, por todo seu apoio, companheirismo, carinho e paciência demonstrados durante todo esse tempo.

Especial ao meu orientador, Professor Carlos Jacinto da Silva, pela amizade, paciência, contínuo estímulo e dedicação na edição e discussões dos resultados, fatores fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. K. Upendra Kumar, pelas contribuições e no ensino de diversas técnicas que levaram ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Química Analítica, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, pelo uso de seus equipamentos para o desenvolvimento de parte deste trabalho, em especial à Lais e ao Nilson, que me apoiaram na realização das medidas.

Ao Laboratório LCCMAT, do Instituto de Física da UFAL, especialmente a Ana, pelo seu tempo na realização de algumas medidas.

Aos colegas do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos do IF-UFAL que participaram direta ou indiretamente nesta etapa.

Aos professores e colegas do Instituto de Física-UFAL, muito obrigada.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de fluoreto de lantânio (LaF_3) codopadas com íons terras-rara foram sintetizadas e avaliado o efeito de tratamento térmico em diferentes temperaturas. Também investigamos as propriedades termo-ópticas de cerâmicas transparentes de Y_2O_3 dopadas com os íons Tm^{3+} e Eu^{3+} . As NPs de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ foram tratadas termicamente por 3 horas nas temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C para então caracterizá-las com relação as suas estruturas cristalinas, tamanhos, formas, presença de outras fases cristalinas e propriedades luminescentes. A partir de resultados experimentais, verificou-se a otimização das propriedades estrutural e óptica no tratamento térmico de 500 °C, mantendo a fase cristalina de LaF_3 . No entanto, foi observada a formação de óxifluoreto de lantânio (LaOF) no tratamento térmico a 900 °C, resultando em maior luminescência no infravermelho próximo, o que faz essa matriz merecer um estudo mais aprofundado. Também, foram sintetizadas NPs de LaF_3 , mudando a concentração dos dopantes Tm^{3+} e Ho^{3+} , mantendo fixa a de Yb^{3+} , e essas amostras foram tratadas termicamente a 500 e 900 °C por 3 horas. Foram investigados os comportamentos das emissões em 1,2; 1,47; 1,8 e 2 μm dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , com intuito de se obter as melhores concentrações para essas emissões nessas duas matrizes: LaF_3 e LaOF . Sintetizamos também LaF_3 codopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, usando precursores nitratos e cloretos e as tratamos termicamente a 500 e 900 °C para se observar o que ocorre nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas nas matrizes LaF_3 e LaOF . Como resultado, não foram observadas diferenças significativas em suas propriedades estruturais e ópticas, facilitando assim o uso de precursores nitratos e cloretos para futuras pesquisas usando essas matrizes. Outra matriz promissora é a cerâmica transparente de óxido de ítrio (Y_2O_3). Neste caso, investigamos usando a técnica de lente térmica e espectroscopia convencional de luminescência e dinâmica temporal, as propriedades térmicas e ópticas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. As propriedades termo-ópticas obtidas foram: difusividade térmica $D=26,06\times 10^{-3}$ cm^2/s , condutividade térmica $k=5,8$ $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ e o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura $ds/dT=2,978\times 10^{-6}$ K^{-1} . Valores pequenos para D e k foram obtidos, quando comparados com os da literatura. Tais valores foram atribuídos ao tamanho dos grãos das nossas cerâmicas. Os decaimentos das luminescências, juntamente com os resultados da espectroscopia de lente térmica, foram complementares para uma caracterização completa da cerâmica de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$, possibilitando a obtenção da eficiência quântica de fluorescência do nível 3F_4 do íon Tm^{3+} emitindo em 1,8 μm , a qual foi estimada em $\eta_1=0,84$.

Palavras-Chaves: Nanopartículas (NPs) de Fluoreto de Lantânio (LaF_3). LaF_3 co-dopadas com íons terras raras $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Propriedades Ópticas e Estruturais das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Síntese de Nanopartículas. Cerâmicas Transparentes de Óxido de Ítria (Y_2O_3). Y_2O_3 dopadas com Tm^{3+} e Eu^{3+} . Propriedades Termo-Ópticas.

ABSTRACT

Rare-earth ions co-doped lanthanum fluoride (LaF_3) nanoparticles (NPs) were synthesized and the effect of different annealing temperatures investigated. We have also investigated the thermo-optical properties of Tm^{3+} and Eu^{3+} doped Y_2O_3 transparent ceramics. The $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ and $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ NPs were treated thermally by 3 hs at 300, 500, 700, and 900 °C and then characterized with respect to crystalline structures, sizes, shapes, presence of other crystalline phases and luminescent properties. From the experimental results, optimization of optical and structural properties were obtained for the thermal treatment at 500 °C while maintaining the LaF_3 crystalline phase. However, it was observed the formation of lanthanum oxifluoride (LaOF) under thermal annealing at 900 °C, with higher luminescence in the near infrared, which makes this host to deserve further study. It was also synthesized LaF_3 NPs varying the Tm^{3+} and Ho^{3+} ions concentrations with fixed Yb^{3+} one and these samples were thermally treated at 500 and 900 °C by 3 hs. The 1.2, 1.47, 1.8, and 2 μm emissions behaviors of Tm^{3+} and Ho^{3+} ions were investigated, in order to obtain the best concentrations for these emissions in these two hosts: LaF_3 and LaOF . We also synthesized $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped LaF_3 using nitrate and chloride precursors and these samples were annealed at 500 and 900 °C to observe what occurs in the structural, morphological, and optical properties of the LaF_3 and LaOF . As a result, no significant difference was observed in their structural and optical properties, thus facilitating the use of nitrate and chloride precursors for further researches using these hosts. Another very interesting and promising material is the yttrium oxide (Y_2O_3) transparent ceramics. In this case, we investigated using the thermal lens technique, conventional spectroscopy of luminescence and temporal dynamic, the thermal and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. The thermal properties obtained were: thermal diffusivity $D=26.06 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$, thermal conductivity $k=5.8 \text{ W/m.K}$, and the temperature coefficient of the optical path length change $ds/dT=2.978 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Small values for D and k were obtained in comparison to those of the literature, and this was attributed to the grain size of the investigated ceramics. The luminescence decays along with the thermal lens spectroscopy results were complementary to a complete characterization of the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ ceramics, enabling obtaining the fluorescence quantum efficiency of the $\text{Tm}^{3+} {}^3\text{F}_4$ level emitting at 1.8 μm , which was estimated at $\eta_1=0.84$.

Keywords: Lanthanum Fluoride (LaF_3) Nanoparticles (NPs). Rare-earth ions co-doped LaF_3 of $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Optical and structural properties $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{LaF}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ NPs. Nanoparticles Synthesis. Yttrium oxide (Y_2O_3) transparent ceramics. Rare-earth ions doped Y_2O_3 of Tm^{3+} e Eu^{3+} . Thermal and Optical Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Níveis de energia de alguns íons terras-raras na configuração trivalente.....	23
Figura 2.2 – Desdobramentos dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário.....	24
Figura 2.3 – Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} em um vidro de sílica, mostrando algumas possíveis excitações a partir do estado fundamental e de estados excitados, juntamente com os comprimentos de onda dos picos centrais	25
Figura 2.4 – Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. São mostrados alguns lasers de estado sólido utilizados na medicina com seus respectivos comprimentos de onda incluindo o Ho^{3+}	26
Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} no vidro fosfato QX/Yb.....	27
Figura 2.6 – Processo de relaxação cruzada (RC) entre íons de Tm^{3+} envolvendo as transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$; ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. O íon doador é rotulado com D e o íon aceitador com A. Os círculos abertos e cheios representam respectivamente onde os íons se encontram antes e depois da transferência de energia.....	31
Figura 2.7- Processos de Conversão ascendente por Transferência de Energia.....	32
Figura 2.8 – Processo de absorção de estado excitado (ESA)	33
Figura 2.9 - Célula unitária hexagonal do cristal LaF_3 . A partícula maior representa o íon La^{3+} e as pequenas representam os íons F^-	35
Figura 2.10 – Esquema representativo das ocupações dos elementos que compõe o (a) LaF_3 e (b) $LaOF$	35
Figura 2.11 - Esquema dos processos de sínteses das nanopartículas $LaF_3:Tm,Yb$	37
Figura 2.12 – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado do Y_2O_3	39
Figura 3.1 – Derivação da lei de Bragg para difração de raios X	42
Figura 3.2 – Esquema representativo do Microscópio Eletrônico de Transmissão	43
Figura 3.3 – Esquema representativo do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	44
Figura 3.4 – Esquema representativo para a obtenção da porcentagem dos elementos de uma amostra por microanálise de Raios X.....	44
Figura 3.5 – Esquema representativo de um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier	45
Figura 3.6 –Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman.	46
Figura 3.7 – Configuração de Lente Térmica no modo descasado incidindo dois feixes na amostra .	48
Figura 4.1 - Fluxograma da rota de síntese do LaF_3 pelo método de co-precipitação.....	53
Figura 4.2- Arranjo experimental para as medidas de luminescência, usando um laser de Diodo de 976nm.	54
Figura 4.3 – Espectros de transmissão dos filtros BG38 (linha vermelha) e Hot Mirror (linha azul).	55
Figura 4.4- Difratomogramas das nanopartículas de $LaF_3:10Yb/2Ho$ tratadas termicamente em 300 e 500 °C por 3 horas e não tratadas termicamente (RT), com seu respectivo padrão de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.	56
Figura 4.5 – Difratomogramas das nanopartículas de $LaF_3:10Yb/2Ho$ tratadas termicamente em 500, 700 e 900 °C por 3 horas, com seu respectivo padrão de linhas do LaF_3 com fase hexagonal. As linhas traçadas em preto representam o surgimento do pico e as linhas pontilhadas em vermelho mostram o deslocamento e desaparecimento dos picos.	57

Figura 4.6 – Difractogramas das nanopartículas LaF ₃ : 10Yb/2Ho tratada termicamente a (a) 700 °C e (b) 900 °C. Em ambos difratogramas mostra-se o padrão de linhas para identificação dos picos. As cores vermelha e azul representam respectivamente as fases hexagonal do LaF ₃ e tetragonal do LaOF.	58
Figura 4.7- Difractogramas de raios X das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho não (RT) e tratadas termicamente por 3 horas. Curva vermelha: difratograma observado; curva em azul: diferença entre os dados observados (▲) e calculados.	59
Figura 4.8- Imagens de MET com suas correspondentes distribuições de tamanho das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho, (a) RT e tratadas termicamente a (b) 300°C e (c) 500°C.....	61
Figura 4.9 - Imagens de MET das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho tratadas a (a) 700°C e (b) 900°C. Em ambas observamos aglomeração.....	62
Figura 4.10 – Imagens de MEV das nanopartículas LaF ₃ :10Yb/2Ho (a) sem (RT) e tratadas termicamente a (b) 300 °C, (c) 500 °C, (d) 700 °C e (e) 900 °C. (f) Análise da composição química das amostras de LaF ₃ :10Yb/2Ho	63
Figura 4.11 – Espectros de FTIR das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho sem e com tratamento térmico.	64
Figura 4.12 – Espectros Raman das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho sem (a) e com tratamentos térmicos em (b) 300 e (c) 500 °C, com suas respectivas energias de fônon.	66
Figura 4.13 – Espectros Raman das nanopartículas de LaF ₃ :10% Yb/2%Ho tratadas termicamente a (a) 700 e (b) 900 °C, com suas respectivas energias de fônons.	66
Figura 4.14 - Espectros de emissão das nanopartículas LaF ₃ :10Yb/2Ho não (RT) e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C, sob excitação em 976 nm.....	67
Figura 4.15 - Espectros de emissão das nanopartículas LaF ₃ :10% Yb/2%Tm não (RT) e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C sob excitação em 976 nm.....	68
Figura 5.1- Difractogramas das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho e LaOF:10Yb/2Ho, com seus respectivos padrões de linhas do LaF ₃ e LaOF.	74
Figura 5.2 - Imagens MEV das nanopartículas (a) LaF ₃ e (b) LaOF co-dopadas com 10 mol% de Yb e 2mol% de Ho. (c) Análise da composição química e (d) Espectro de FTIR dessas nanopartículas.	75
Figura 5.3 – Espectros de emissão do visível até o infravermelho próximo das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/xHo, sob excitação em 976 nm, para várias concentrações de Ho ³⁺ . As potências de excitação são indicadas nos gráficos para cada região, assim como o detector e filtro usados.	76
Figura 5.4 – Diagrama simplificado de níveis de energia das nanopartículas codopadas com Yb ³⁺ /Ho ³⁺ e os processos de população sob excitação em 976 nm.....	77
Figura 5.5 – Intensidades integradas das emissões no (a) visível e (b) infravermelho próximo em função da concentração de Ho ³⁺ das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/xHo.....	78
Figura 5.6 – (a) Espectros de emissão do infravermelho próximo com excitação em 976 nm, das nanopartículas de LaOF:10Yb/xHo. (b) Intensidades integradas das emissões das nanopartículas de LaOF:10Yb/xHo em função da concentração de íons de Ho ³⁺	79
Figura 5.7 – Comparação dos espectros de emissão do LaF ₃ e LaOF codopadas com 10Yb/ 0,5Ho e com 10Yb/4Ho. As linhas traçadas e solidas são do LaOF e LaF ₃ , respectivamente... ..	80
Figura 5.8 – Comparação do comportamento da intensidade integrada das emissões nas nanopartículas LaF ₃ e LaOF com a concentração de íons de Ho ³⁺	81
Figura 5.9 - Espectros de emissão do ultravioleta até o infravermelho próximo com excitação em 976 nm, das nanopartículas de LaF ₃ : 10Yb/xTm, tratadas termicamente a 500 °C.....	82

Figura 5. 10 - Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, mostrando os processos de população sob excitação em 976 nm.	83
Figura 5.11 - Intensidades integradas das emissões no (a) visível e (b) infravermelho próximo das nanopartículas de LaF_3 com a concentração de íons de Tm^{3+}	84
Figura 5.12 - Espectros de emissão no infravermelho próximo, com excitação em 976 nm, das nanopartículas de $\text{LaOF}:\text{10Yb}/\text{xTm}$	85
Figura 5.13 - Intensidades integradas das emissões em (a) $\sim 1,2 \mu\text{m}$ (${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), (b) $\sim 1,5 \mu\text{m}$ (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) e $\sim 1,8 \mu\text{m}$ (${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) das nanopartículas de LaOF versus a concentração de íons de Tm^{3+}	86
Figura 5.14 - Comparação dos espectros de emissão das nanopartículas de LaF_3 e LaOF codopadas com $10\text{Yb}/0,5\text{Tm}$ e com $10\text{Yb}/2\text{Tm}$. As linhas traçadas e solidas são respectivamente para o LaOF e LaF_3	87
Figura 5.15 - Comparação do comportamento da intensidade integrada das emissões nas nanopartículas LaF_3 e LaOF com a concentração do íon Tm^{3+}	87
Figura 6.1 - Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ com seus respectivos padrões de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.	91
Figura 6.2 - Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ com seus respectivos padrões de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.	92
Figura 6.3 - Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com seus respectivos padrões de linhas do LaOF com fase tetragonal.	92
Figura 6. 4 - Difratogramas de raios X das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ sem tratamento térmico (RT) e tratadas termicamente a 500 e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Curva vermelha: difratogramas observados; curva em azul: diferença entre os dados observados (\blacktriangle) e calculados.	94
Figura 6.5 - (a) Análise da composição química e Imagens MEV das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com precursores (b) nitratos e (c) cloretos.	96
Figura 6.6 - Imagens de MEV das nanopartículas de LaF_3 , tratadas termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, sintetizadas com precursores (a) nitratos e (b) cloretos. (c) Análise da composição química via EDX.	96
Figura 6. 7 - (a) Análise da composição química e imagens de MEV das nanopartículas LaF_3 tratadas termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sintetizadas com precursores (b) nitratos e (c) cloretos.	97
Figura 6.8 - Análise da composição química das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com precursores (a) nitratos e (b) cloretos, em função do tratamento térmico.	98
Figura 6. 9 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas a base de nitratos (curva pontilhada) e cloretos (curva cheia) sem tratamento térmico.	99
Figura 6.10 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente á $500 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figura 6.11 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{10Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente à $900 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figura 6.12 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizados a partir de nitratos e cloretos sem tratamento térmico e com suas respectivas energias de fônon.	101
Figura 6. 13 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com nitratos e cloretos, tratadas termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com suas respectivas energias de fônon.	102
Figura 6. 14 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com nitratos e cloretos e tratada termicamente a $900 \text{ }^\circ\text{C}$, com suas respectivas energias de fônon.	103

Figura 6.15 - Espectros de emissão das nanopartículas LaF ₃ :10Yb/2Tm sintetizadas com nitratos e cloretos tratada termicamente a 500 °C. O comprimento de onda de excitação usado nessas medidas foi 976 nm.	104
Figura 6.16 - Espectros de emissão das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Tm sintetizadas com nitratos e cloretos e tratadas termicamente a 900 °C, sob excitação em 976 nm.	105
Figura 7.1 - Arranjo experimental para as medidas de luminescência, usando um laser Argônio em 465nm.	109
Figura 7.2 – Arranjo experimental para as medidas de Lente Térmica, na configuração de modo descasado.	110
Figura 7.3 - Espectro de Absorção óptica da cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0mol% Eu ³⁺	112
Figura 7.4 - Espectro de emissão da cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0 mol% de Eu ³⁺ , sob excitação em 465 nm.	114
Figura 7.5 – Diagrama simplificado de níveis de energia para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0 mol% de Eu ³⁺ . As linhas sólidas indicam transições por dipolo elétrico (DE); a linha tracejada indica transição por dipolo magnético (DM); e as linhas pontilhadas são as transições proibidas por DE e DM.	114
Figura 7.6 - Tempo de vida do nível ⁵ D ₀ para cerâmica de Y ₂ O ₃ dopada com 1,0 mol% Eu ³⁺ . O comprimento de onda de emissão observado foi 628 nm e o comprimento de onda de excitação foi 465 nm.	117
Figura 7.7 – (a) Sinal de Lente térmica para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0 mol% de Eu ³⁺ sob excitação em 457 nm. b) difusividade térmica e (c) fase da lente térmica versus a potência de excitação.	119
Figura 7.8 - Espectro de Absorção óptica da cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 0,5 mol% de Tm ³⁺	120
Figura 7.9 - Espectro de emissão da cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 0,5 mol% de Tm ³⁺ . O comprimento de onda de excitação é mostrado na figura.	122
Figura 7.10 - Decaimento da fluorescência em (a) 800 nm referente a transição ³ H ₄ → ³ H ₆ e (b) em 650 nm referente as transições ¹ G ₄ → ³ F ₄ e ³ F ₃ → ³ H ₆ , para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 0,5 mol% de Tm ³⁺ . O comprimento de onda de excitação usado foi 488 nm.	123
Figura 7.11 - Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm ³⁺ mostrando as prováveis transições envolvidas nas emissões sob excitação em 465 nm. Não foi detectada emissão em 1800 nm quando excitando em 465 nm.	124
Figura 7.12 – (a) Sinal transiente típico de Lente térmica normalizado para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 0,5 mol% de Tm ³⁺ com excitação em 476 nm e 400 mW de potência de bombeio. (b) fase da lente térmica versus a potência de excitação.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos estudados.	22
Tabela 2.2 - Resumo dos diferentes métodos de sínteses disponíveis.....	36
Tabela 4.1- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de LaF ₃ codopadas com Yb/Ho e Yb/Tm com suas respectivas composições e massas molares.	51
Tabela 4.2- Resultados do refinamento para as nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho sem (RT) e tratadas termicamente. R _p é valor estatisticamente esperado para R _{wp} , R _{wp} é o perfil ponderado e S é o fator de confiança do refinamento (em inglês Goodness of fit).....	59
Tabela 4.3 – Grupo espacial, picos de difração, valores de βc , θ , tamanho médio do cristalito obtidos pela equação de Scherrer (TMC) e por MET (D) das nanopartículas LaF ₃ :10Yb/2Ho sem tratamento térmico(RT) e tratadas termicamente em, 300, 500, 700 e 900 °C.	60
Tabela 5.1- Porcentagens molares para a preparação das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/xTR, (TR=Ho,Tm).....	72
Tabela 5.2 –Intervalos espectrais, detectores e filtros utilizados para obter os espectros de emissão das nanopartículas LaF ₃ :Yb/TR e LaOF:Yb/TR, (TR=Ho,Tm).	73
Tabela 5.3 - Tamanho médio do cristalito (TMC), volume e densidades para as nanopartículas de LaF ₃ e LaOF co-dopados com 10Yb/2Ho.	74
Tabela 6.1 - Reagentes utilizados nas sínteses das nanopartículas de LaF ₃ codopadas com Yb/Tm à base de nitratos e cloretos de terras-raras, com suas respectivas composições e massas molares.	90
Tabela 6.2 - Resultado do refinamento de Rietveld para as nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Ho sem (RT) e tratadas termicamente.	93
Tabela 6.3 - Grupo espacial, picos de difração, valores de βc , θ , tamanho médio do cristalito (TMC) das nanopartículas de LaF ₃ :10Yb/2Tm a RT e tratadas termicamente em 500 e 900 °C.	95
Tabela 6.4 – Porcentagens de elementos presentes nas composições químicas das nanopartículas de LaF ₃ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, em função do tratamento térmico.	98
Tabela 7. 1 - Reagentes e composições químicas usados na preparação das cerâmicas de Y ₂ O ₃ mono-dopadas com Eu ³⁺ e Tm ³⁺	108
Tabela 7.2 – Parâmetros geométricos usados nos experimentos de lente térmica.	111
Tabela 7.3- Valores das forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} , elemento de matriz do Eu ³⁺ e áreas das bandas de absorção para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0mol% Eu ³⁺	112
Tabela 7.4- Parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para o Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ mostrando que os resultados não concordam com a literatura.	113
Tabela 7. 5- Comparação dos parâmetros de Judd Ofelt obtidos com os da literatura.	115
Tabela 7. 6 - Taxas de probabilidade, razões de ramificação e tempo de vida radiativo para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 1,0 mol% de Eu ³⁺	116
Tabela 7. 7- Valores das forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} , elementos de matriz do Tm ³⁺ e as áreas das bandas do espectro de absorção para a cerâmica Y ₂ O ₃ dopada com 0,5mol% de Tm ³⁺	121

Tabela 7. 8– Parâmetros de Judd-Ofelt para o sistema cerâmica $Y_2O_3:Tm^{3+}$. Também é apresentado um resultado da literatura para comparação.	121
Tabela 7. 9- Comprimentos de onda das transições, taxas radiativas por dipolo elétrico, razões de ramificação, tempos de vida radiativos, tempos de vida experimentais e eficiências quânticas de fluorescência para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+}	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NP – Nanopartícula

RC – relaxação cruzada

CAE – conversão ascendente de energia

TE – transferência de energia

CATE ou ETU – conversão ascendente por transferência de energia

ESA – absorção de estado excitado

TR – terra-rara

JO – Judd-Ofelt

DE – dipolo elétrico

DM – dipolo magnético

W_{rad} – taxa de transição radiativa

W_{mp} – taxa de decaimento por multifônons

Ω_λ – parâmetros de intensidade de Judd Ofelt

τ – tempo de vida

β – razão de ramificação

η – eficiência quântica de fluorescência

ν_j – frequências de transições

U_λ^2 – elementos de matriz reduzidos do íon

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDX – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

LT – Lente Térmica

φ – fração de energia absorvida que é convertida em calor ou simplesmente carga térmica.

P_e – potência de excitação

A_e – coeficiente linear de absorção óptica

D – difusividade térmica

k – condutividade térmica

ds/dT – coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura

TT – tratamento térmico

R_{wp} – perfil ponderado

R_p – valor estatisticamente esperado para R_{wp}

S – fator de confiança do refinamento (em inglês Goodness of fit).

TMC – tamanho médio do cristalito

$FWHM$ – largura a meia altura

E_{ph} – energia de fônnon estimada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	19
2 CONSIDERAÇÕES GERAIS E TEÓRICAS	21
2.1 Íons Lantanídeos.....	21
2.1.1 Espectroscopia dos íons Lantanídeos	22
2.1.2 Íon Európio: Eu^{3+}	24
2.1.3 Íon Túlio: Tm^{3+}	25
2.1.4 Íon Hólmio: Ho^{3+}	26
2.2 Teoria de Judd-Ofelt	27
2.3 Transições não radiativas	30
2.4 Mecanismos de interação entre os íons terras-raras.....	30
2.4.1 Relaxação Cruzada	31
2.4.2 Conversão ascendente de Energia (upconversion)	31
2.4.2.1 Conversão Ascendente por Transferência de Energia (ETU)	32
2.4.2.2 Absorção de estado excitado (ESA)	33
2.5 Materiais hospedeiros utilizados nesta Tese	34
2.5.1 Nanopartículas de fluoretos de lantânio (LaF_3)	34
2.5.1.1 Síntese das nanopartículas	36
2.5.1.2 Nucleação e crescimento de nanopartículas	37
2.5.1.3 Método de Co-precipitação	37
2.5.2 Cerâmica Transparente de Y_2O_3	38
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	41
3.1 Difração de raios X	41
3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	42
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios- X por dispersão de energia (EDX)	43
3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	45
3.5 Espectroscopia Raman	46
3.6 Lente térmica	47

4 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE NANOPARTÍCULAS DE LaF₃ CODOPADAS COM Yb/Tm E Yb/Ho.....	50
4.1 Parte Experimental.....	51
4.1.1 Síntese de nanopartículas de LaF ₃ utilizando o método de coprecipitação.....	51
4.2.2 Caracterização Estrutural.....	53
4.2.1 Estrutura, morfologia e composição química.....	55
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	64
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	65
4.3 Conclusões do capítulo.....	69
5 EMISSÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DOPANTES Tm³⁺ E Ho³⁺ EM NANOPARTÍCULAS DE LaF₃ E LaOF CODOPADAS COM Yb/Tm E Yb/Ho.....	71
5.1 Parte experimental.....	71
5.1.1 Preparação das nanopartículas de LaF ₃ codopadas com 10Yb/xHo e 10Yb/xTm.....	71
5.1.2 Caracterização.....	72
5.2 Resultados e Discussões.....	74
5.2.1 Comparação da estrutura, composição química e FTIR das nanopartículas de LaF ₃ e LaOF.....	74
5.2.2 Dependência das emissões no visível e infravermelho próximo com a concentração de íons de Ho ³⁺ nas nanopartículas de LaF ₃ e LaOF.....	76
5.2.3 Dependência das emissões no visível e infravermelho próximo com a concentração de íons de Tm ³⁺ nas nanopartículas de LaF ₃ e LaOF.....	81
5.4 Conclusões do capítulo.....	88
6 ESTUDO COMPARATIVO DE NANOPARTÍCULAS DE LaF₃:10Yb/2Tm SINTETIZADAS A BASE DE NITRATOS E CLORETOS.....	89
6.1 Parte Experimental.....	89
6.1.1 Síntese do LaF ₃ utilizando o método de coprecipitação.....	89
6.2 Resultados e Discussões.....	90
6.2.1 Análises de Raios X.....	90
6.2.2 Composição química e superfície das nanopartículas investigadas por MEV.....	95
6.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	99

6.2.4 Espectroscopia Raman.....	101
6.2.5 Luminescência.....	104
6.3 Conclusões do capítulo	106
7 CARACTERIZAÇÃO VIA LENTE TÉRMICA E LUMINESCÊNCIA DE CERÂMICAS TRANSPARENTES DE Y₂O₃ MONO-DOPADAS COM Eu³⁺ E Tm³⁺	107
7.1 Parte experimental:	107
7.1.1 Preparação das cerâmicas Y ₂ O ₃ dopadas com os íons Eu ³⁺ e Tm ³⁺	107
7.1.2 Caracterização	109
7.2 Resultados e Discussões.....	111
7.2.1 Cerâmica transparente de Y ₂ O ₃ : Eu ³⁺	111
7.2.1.1 Espectroscopia óptica	111
7.2.1.2 Espectroscopia de Lente Térmica.....	117
7.2.2 Cerâmica transparente de Y ₂ O ₃ :Tm ³⁺	120
7.2.2.1 Espectroscopia Óptica	120
7.2.2.2 Espectroscopia de Lente Térmica.....	127
7.3 Conclusões do capítulo	128
APÊNDICE	133
REFERÊNCIAS.....	135

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, diversos materiais vêm se destacando no âmbito científico com base na fabricação de dispositivos ópticos, eletrônicos e biomédicos para o desenvolvimento tecnológico. Neste crescente avanço, se observa o desenvolvimento de novos materiais, bem como o aprimoramento e estudos de materiais já existentes que contenham íons terras-raras (TRs), dentre esses íons podemos citar o Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} e outros [1]

Esses materiais dopados com íons TRs apresentam propriedades luminescentes fascinantes que têm atraído grande interesse para as mais diversas aplicações, tais como, lâmpadas e displays [2], componentes de equipamentos de telecomunicações ópticas [3], sensoriamento luminescente e imagem [4], materiais laser ativos [5], novos dispositivos optoeletrônicos [6], cintiladores [7], imagens de ressonância magnética [8], diodos emissores de luz (LEDs) [9] e marcadores fluorescentes biológicos [10-12]. Porém, a intensidade de luminescência dos íons TRs pode ser melhorada quando utilizam uma matriz hospedeira adequada. Normalmente aquelas à base de óxidos ou fluoretos são as mais promissoras por apresentarem uma boa estabilidade química, janela de transparência ampla e energia de fônon baixa, características que permite que os íons TRs melhorem suas propriedades luminescentes [13]. Dentre as matrizes hospedeiras que apresentam estas características específicas, temos o fluoreto de lantânio (LaF_3) e o óxido de ítrio (Y_2O_3), que embora sejam materiais já existentes e conhecidos, se observa nos últimos anos uma evolução exponencial de trabalhos sobre as metodologias para obtenções destes materiais, como também estudos relacionados às suas propriedades e potencialidades [14, 15]. Portanto, ainda serão necessários muitos estudos para que se possam estabelecer metodologias e critérios para a produção de LaF_3 e Y_2O_3 e seus usos nas diferentes aplicações tecnológicas. Neste sentido, o objetivo desta tese é estudar as propriedades ópticas e estruturais das nanopartículas (NPs) de fluoretos de lantânio (LaF_3) codopadas com Yb^{3+} - Ho^{3+} e Yb^{3+} - Tm^{3+} e das cerâmicas transparentes de óxido de Ítrio (Y_2O_3) monodopadas com Eu^{3+} e Tm^{3+} .

Sendo assim, esta tese foi dividida em 8 capítulos:

- No capítulo 2, apresentamos uma revisão geral dos íons TRs, como por exemplo, suas propriedades luminescentes e mecanismos de interação entre íons; discutimos a Teoria de Judd-Ofelt como também fazemos uma breve descrição dos materiais usados nesta tese.

- No capítulo 3, apresentamos as técnicas de caracterização utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.
- No capítulo 4, descrevemos as sínteses das nanopartículas de fluoreto de lantânio codopadas com os íons Yb/Ho e Yb/Tm, através do método de coprecipitação, que em seguida tratamos termicamente em diferentes temperaturas, com o objetivo de melhorar suas propriedades luminescentes e também estudar as propriedades estruturais, morfológicas, superficiais, dentre outras.
- Para dar continuidade ao estudo das NPs de LaF₃, variamos as concentrações dos íons Tm³⁺ e Ho³⁺ mantendo fixo o Yb³⁺, com tratamentos a 500 e 900 °C de maneira a obter a melhor concentração, com melhores propriedades luminescentes. Esses resultados, discussões e conclusões são apresentados no capítulo 5.
- Adicionalmente, no capítulo 6 descrevemos a síntese de NPs de LaF₃, usando dois precursores: À base de Nitratos e à base de Cloretos, e as comparamos após tratamento térmicos para analisar qual dos dois processos é mais eficiente em termos de propriedades estruturais e ópticas e também como elas se comportam sob altas temperaturas.
- No capítulo 7 nós mudamos um pouco de sistema, mas com objetivos similares. Investigamos as propriedades termo - ópticas da cerâmica transparente de óxido de ítrio (Y₂O₃) monodopada com os íons Eu³⁺ e Tm³⁺. Parâmetros como difusividade térmica, condutividade térmica, eficiências quânticas de fluorescência, etc. foram obtidos e comparados com resultados da literatura para o cristal de Y₂O₃ ou, mesmo, o cristal ou cerâmica de YAG.
- Por fim, as conclusões gerais e perspectivas da tese são apresentadas no capítulo 8.

2 CONSIDERAÇÕES GERAIS E TEÓRICAS

Neste capítulo será desenvolvido uma revisão geral dos íons lantanídeos e suas propriedades espectroscópicas para se ter uma ideia dos seus comportamentos em diversas matrizes hospedeiras como cerâmicas, cristais, vidros. etc. Além disso, apresentaremos brevemente as transições importantes, como também, os diagramas de níveis dos íons Eu^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} que foram os íons estudados nesta tese.

Nós também abordamos os diversos mecanismos de interação, como transferência de energia, decaimento radiativo e não radiativo, entre outros, e em seguida exploramos a Teoria de Judd-Ofelt (JO) que será útil para o entendimento de um dos capítulos desta tese.

Por último apresentaremos as matrizes hospedeiras: NPs de fluoretos de lantânio e cerâmicas transparentes de óxido de ítrio que foram estudadas nos próximos capítulos.

2.1 Íons Lantanídeos

A maioria dos íons lantanídeos foram descobertos no início do século XIX e alguns no século XX [16] e, portanto, como estas descobertas são relativamente recentes, a importância tecnológica desses íons tem crescido rapidamente. Embora eles também sejam chamados de íons TRs, eles não são tão raros como esse nome poderia sugerir [17].

Todos os elementos TRs são mais estáveis em sua forma iônica trivalente, a exceção do Ce^{4+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} e Tb^{4+} , devido às possibilidades da camada $4f$ está vazia, semipreenchida ou preenchida completamente. Os elementos TRs são categorizados por um grupo de 15 elementos, onde seu número atômico é incrementado desde o 57 (lantânio) até o 71 (lutécio) [18].

As características químicas e físicas dos íons lantanídeos derivam de suas configurações eletrônicas, donde a ionização trivalente preferencialmente remove os elétrons dos orbitais $6s$ e $5d$, deixando uma configuração eletrônica idêntica à do Xenônio, mais certo número de elétrons na camada $4f$, quer dizer: $[\text{X}]e\ 4f^N\text{ou}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 4f^N 5s^2 5p^6\ e\ 6s^0$, em que $N=1, 2, 3...14$ [19]. Na Tabela 2.1 apresentamos os elementos lantanídeos estudados neste trabalho, com suas configurações eletrônicas.

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica dos elementos lantanídeos estudados.

Z	Símbolo	Elemento*	Configurações eletrônicas dos íons trivalentes	Configurações eletrônicas				
				4f	5s	5p	5d	6s
57	La	Lantânio	[Xe]4f ⁰	0	2	6	1	2
63	Eu	Európio	[Xe]4f ⁶	7	2	6		2
67	Ho	Hólmio	[Xe]4f ¹⁰	1	2	6		2
69	Tm	Túlio	[Xe]4f ¹²	3	2	6		2
70	Yb	Itérbio	[Xe]4f ¹³	4	2	6		2

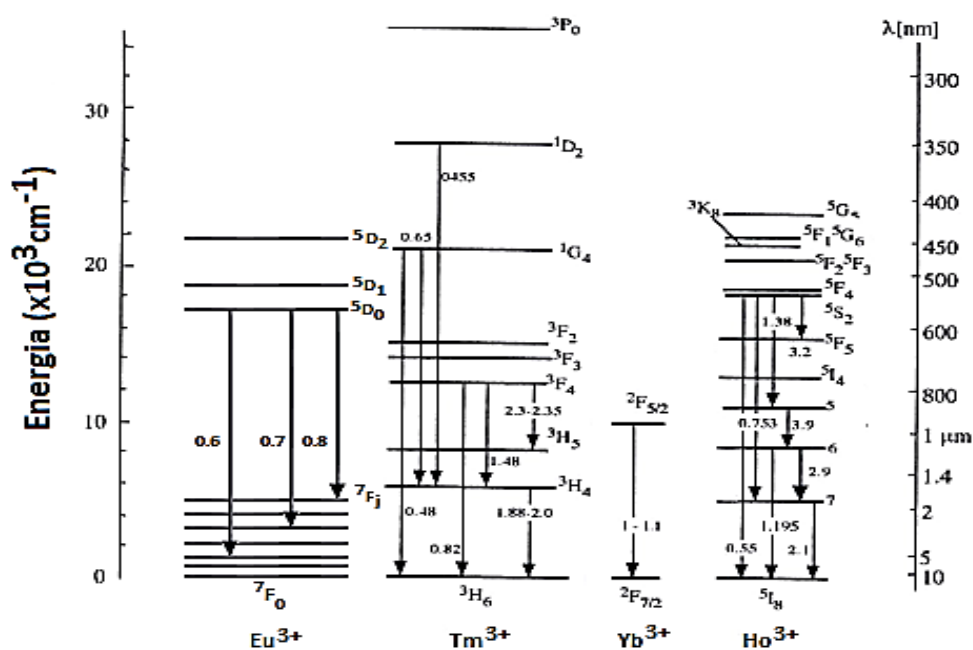
*O elemento em negrito faz parte da composição de uma das matrizes em estudo, os demais são dopantes.

Fonte: HUANG (2010) [20], adaptado pela AUTORA (2015).

2.1.1 Espectroscopia dos íons Lantanídeos

Becquerel observou em 1906 algumas linhas de absorção bem intensas quando fazia medidas de absorção dos íons lantanídeos [21]. A nitidez destas linhas foi entendida anos mais tarde, quando Bethe [22], Kramer [23] e Becquerel[24] sugeriram que poderiam ser devido às transições $4f-4f$, desde que os elétrons da subcamada $4f$ fossem blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, o que possibilitava que os elementos TRs não sofressem influência significativa do campo cristalino onde estavam incorporados, e assim permitindo a ocorrência de transições eletrônicas discretas entre os níveis internos $4f-4f$. Como resultado disso, os elétrons da camada $4f$ definem as propriedades ópticas dos diferentes íons, mostrando espectros de absorção e emissão característicos, desde o infravermelho até o ultravioleta. Os níveis de energia e as transições dos íons TRs trivalentes, usados nesta tese, são mostrados na Figura 2.1 [25, 26].

Figura 2.1 – Níveis de energia de alguns íons terras-raras na configuração trivalente.



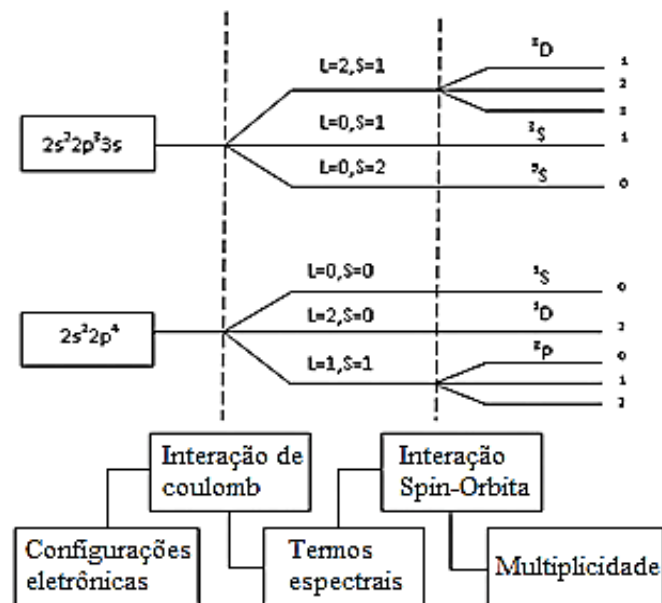
Fonte: BAHAA (1998), [27], adaptado pela AUTORA (2015).

Geralmente as transições eletrônicas mais importantes são por dipolo elétrico (DE). Essas transições $4f-4f$ são de paridade proibida pela regra de seleção de Laporte, na qual afirma que as linhas espectrais associadas às transições por DE devem ocorrer entre estados de paridades opostas e, de fato, elas não ocorrem simplesmente pela blindagem existente na camada $4f$, mas sim devido às misturas com os estados de transições permitidas, como as transições $4f-5d$. Neste caso, as regras de seleção para as transições $4f-4f$ por DE são $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$ e $\Delta J \leq 6$ ($\Delta J = 2, 4, 6$), onde S representa o momento angular total de spin, L o momento angular orbital total e J o momento angular total [28]. As transições $4f-4f$ também seguem algumas regras de seleção, as quais são: O princípio de Pauli e a regra de Hund, que são explicados na referencia [25]. No entanto, existem diferentes interações eletrônicas dentro dos íons lantanídeos que são responsáveis pelos níveis de energia diferentes para a mesma configuração eletrônica, onde a soma dessas interações permite escrever o Hamiltoniano para um íon livre em um sólido hospedeiro. Na Figura 2.2 apresentamos os desdobramentos dos níveis de energia gerados pelas diferentes interações do íon livre que serão descritas nos parágrafos seguintes [29, 30]:

- A interação de um elétron orbitando o núcleo com o campo simétrico central efetivo de todos os outros elétrons é descrito por um hamiltoniano do campo cristalino.

- A interação Coulombiana da força central, a qual causa uma separação nos estados orbitais eletrônicos $4f^N$, resultando em um número de estados diferentes com energias caracterizadas pelo número quântico de momento angular (L) e pelo spin (S).
- O acoplamento spin - orbita dos estados LS , dando como resultado a mais longa divisão dos termos LS em níveis J , sendo o termo espectral $^{2S+1}L_J$, onde $2S+1$ é denominado de multiplicidade.

Figura 2.2 – Desdobramentos dos níveis de energia considerando o acoplamento intermediário.



Fonte: PEÑA (1997), [31], adaptado pela AUTORA (2015).

2.1.2 Íon Európio: Eu^{3+}

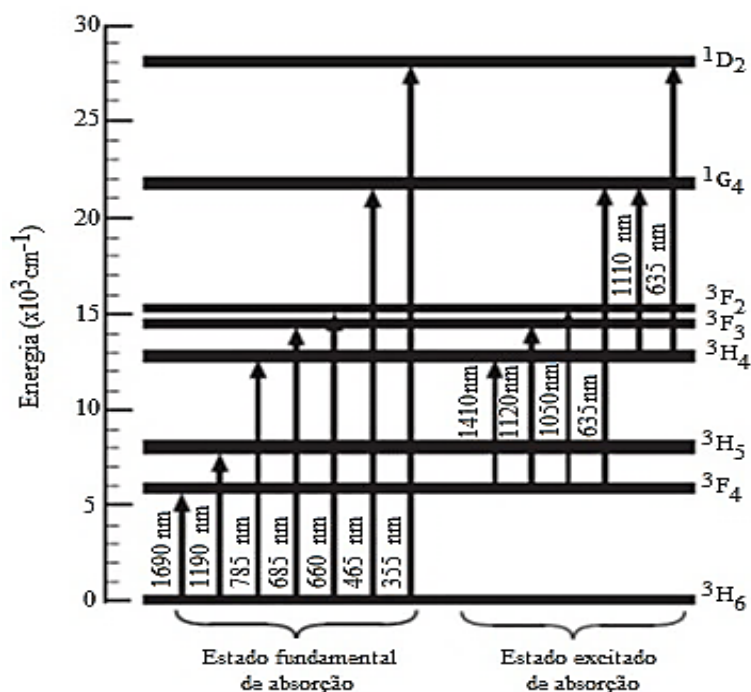
O íon Európio (Eu^{3+}) é o único entre os íons TRs que tem um estado fundamental $J = 0$ (7F_0), e pode emitir luz vermelha devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) a qual tem atraído muita atenção devido às suas diversas aplicações na indústria da luz, especialmente em cintiladores [32, 33]. Este íon é especialmente adequado para analisar as mudanças do digrama de níveis de energia, tempo de vida e processos de transferência de energia entre íons para diferentes hospedeiros, por apresentarem dois níveis de energia simples. Em sua configuração eletrônica neutra, o elemento possui sete elétrons na camada $4f$ e em seu estado de oxidação 3+ fica com 6 elétrons na camada $4f$ [34].

2.1.3 Íon Túlio: Tm^{3+}

O elemento TR Túlio na sua forma trivalente (Tm^{3+}) tem como característica principal a possibilidade de emissão fluorescente na região do infravermelho médio em torno de $1,8 \mu m$ devido à transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, sendo de grande interesse para aplicações em amplificadores ópticos, medicina, cintiladores, entre outros [35]. Além desta transição, outras duas importantes emissões são provenientes das transições ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, que gera luz no azul (480 nm), e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, que gera luz em 800 nm.

Em sua configuração eletrônica neutra ele apresenta 13 elétrons na camada $4f$. Como seu estado de oxidação é comumente o 3+, então ele perde três elétrons restando apenas 12 elétrons na camada $4f$. O diagrama simplificado de níveis de energia do íon Tm^{3+} é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} em um vidro de sílica, mostrando algumas possíveis excitações a partir do estado fundamental e de estados excitados, juntamente com os comprimentos de onda dos picos centrais.

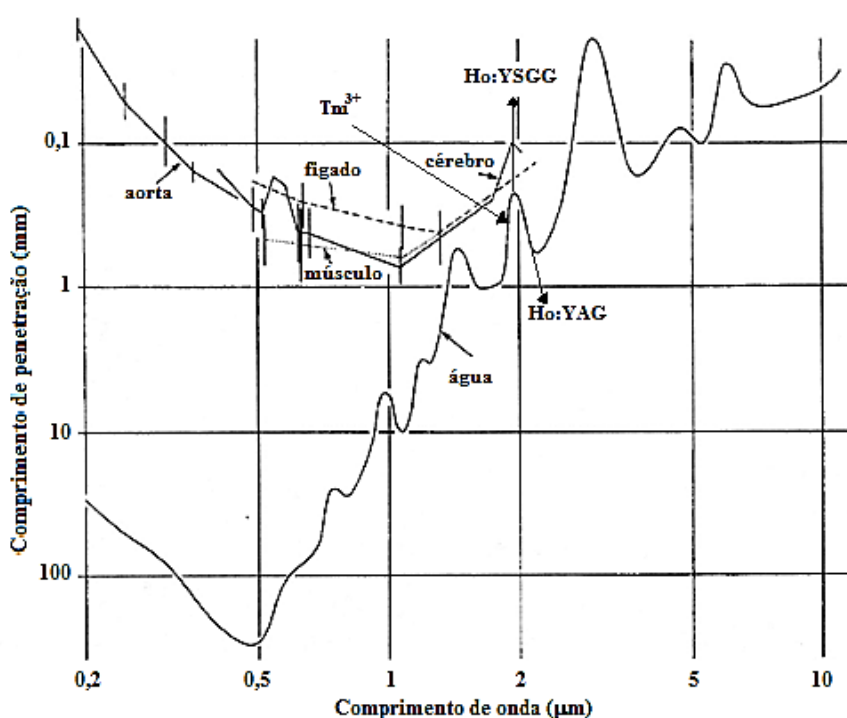


Fonte: SIMPSON (2003), [29] adaptado pela AUTORA (2015).

2.1.4 Íon Hólmio: Ho^{3+}

O maior interesse no íon Hólmio (Ho^{3+}) é devido à sua transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ emitindo em torno de $2 \mu\text{m}$ para uso na medicina, pois ocorre em uma faixa espectral fortemente absorvida por moléculas de água, ver Figura 2.4 [36]. O elemento apresenta 11 elétrons na camada $4f$, como seu estado de oxidação principal é o $3+$, então ele perde três elétrons permanecendo com 10 elétrons na camada $4f$.

Figura 2.4 – Comprimento de penetração da luz na água em função do comprimento de onda. São mostrados alguns lasers de estado sólido utilizados na medicina com seus respectivos comprimentos de onda incluindo o Ho^{3+} .



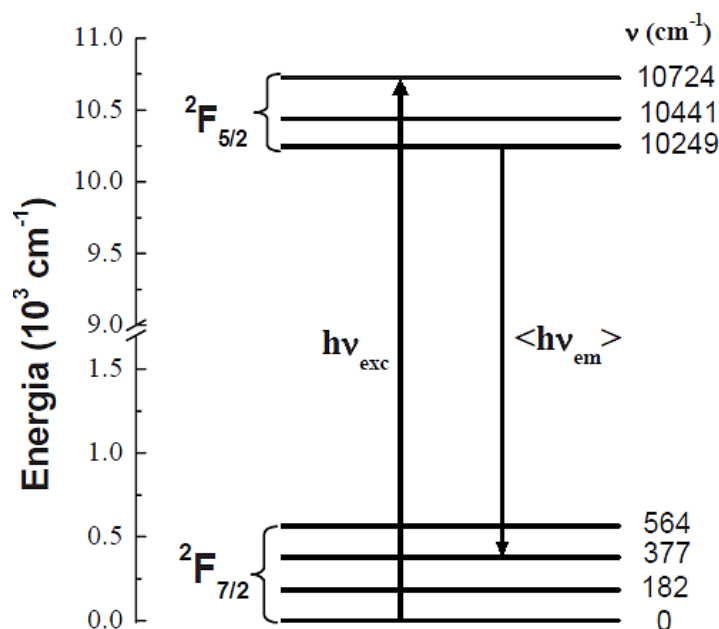
Fonte: DE SOUSA (2000) [36]

2.1.5 Íon Itérbio: Yb^{3+}

O íon Itérbio (Yb^{3+}) possui 13 elétrons na camada $4f$, faltando apenas um elétron para completar a camada, a qual é o responsável pelas transições. Ele apresenta a mais simples das estruturas de níveis dentre os elementos TRs, com apenas dois estados eletrônicos associados à camada $4f$, possuindo uma separação de aproximadamente 10.000 cm^{-1} entre os níveis $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$. O nível excitado desdobra-se em três subníveis Stark e o fundamental em

quatro. Devido à isto, ele não apresenta absorção de estado excitado, o que, dentre outras coisas, o torna ideal como sensibilizador em sistemas que o usam como doador de energia para algum outro íon. A Figura 2.5 mostra o diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} [37, 38].

Figura 2.5 – Diagrama de níveis de energia simplificado do íon Yb^{3+} no vidro fosfato QX/Yb.



Fonte: JACINTO (2006) [38]

2.2 Teoria de Judd-Ofelt

Judd [39] e Ofelt [40] desenvolveram independentemente uma fundamentação teórica para calcular os elementos de matriz da indução do dipolo elétrico. A ideia básica de Judd e Ofelt é que as intensidades das transições $4f-4f$ dipolares elétricas proibidas possam surgir das misturas entre os níveis $4f^N$ das configurações de paridade oposta [41]. Assim, eles não só consideraram as energias e as autofunções das configurações, como também consideraram a parte ímpar do potencial do campo cristalino como perturbação para misturar estados de diferentes paridades nas configurações f^N , resultando assim uma expressão para as intensidades dos íons TRs em soluções e sólidos [27, 42]. Resumindo, a Teoria de Judd-Ofelt (JO) permite encontrar as probabilidades de transição entre os estados $4f$ dos TRs a partir de três parâmetros Ω_λ , chamados parâmetros de intensidade de JO, obtidos a partir de dados experimentais.

Esta teoria é um método teórico-experimental que iguala as forças de oscilador experimental (F_{exp}) com a expressão da força de oscilador teórico (F_{cal}), resultando em um sistema de equações de onde se obtém os parâmetros de JO ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) mediante um ajuste de mínimos quadrados que satisfaçam todas as equações [40]. A força de oscilador experimental (F_{exp}) é diretamente proporcional à área sob a curva de absorção e é dado por [43]:

$$F_{exp}^{J-J'} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (2.1)$$

onde m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, e a carga do elétron, N é a concentração de íons TR, $\int \alpha(\nu) d\nu$ é área sob a banda da transição em função da frequência do fóton incidente e $\alpha(\nu)$ o coeficiente de absorção.

De acordo com a teoria de OF [39, 40] a força de oscilador é dada pela transição de dipolo elétrico induzido (DE) do estado fundamental ΨJ ao estado excitado $\Psi' J'$, mais as contribuições por dipolo magnético (DM), por meio da seguinte equação:

$$F_{cal} = \frac{8\pi^2 m c \nu}{3 h e^2 (2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{DE} + n S_{DM} \right] \quad (2.2)$$

Em que,

$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J | U^\lambda | \Psi' J' \rangle|^2$ é o DE induzido, n o índice de refração, J é o número quântico do momento angular total do estado fundamental com degenerescência $(2J + 1)$, Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) os parâmetros de intensidades de JO e $\|U^\lambda\|^2$ são os elementos de matriz calculados na aproximação de acoplamento intermediário para a transição $\Psi J \rightarrow \Psi' J'$ [44, 45].

$S_{DM} = \left(\frac{eh}{4\pi mc} \right)^2 |\langle \Psi J | L + 2S | \Psi' J' \rangle|^2$ é o DM induzido, que normalmente é muito fraco comparado ao DE, e podem ser desprezados ao se comparar com as transições por DE, mas pode ser calculado através da equação proposta por Carnall: $P_{md} = P'n$, sendo P' um parâmetro tabelado segundo o nível de energia e calculado para os lantanídios em solução aquosa [46].

Sabendo os valores dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda=2,4,6$), podemos calcular algumas propriedades do sistema, como a taxa de transição radiativa (W_{rad}), o tempo de vida radiativo (τ), a eficiência quântica de fluorescência (η), as razões de ramificação para diferentes transições (β), entre outros.

A taxa de probabilidade radiativa é dada por:

$$W_{rad}^{J-J'} = W_{rde}^{J-J'} + W_{rdm}^{J-J'} \quad (2.3)$$

com

$$W_{rde}^{J-J'} = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3h(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{\lambda}^2 \right] \quad (2.4)$$

$$W_{rdm}^{J-J'} = \frac{64\pi^4\lambda^3 e^2}{3h(2J+1)} \left[n^3 \left(\frac{e\eta}{2mc} \right)^2 \|L + 2S\|^2 \right] = \frac{64\pi^4\lambda^3}{3\lambda^3 h(2J+1)} n^3 S_{dm} \quad (2.5)$$

Em que $W_{rde}^{J-J'}$ e $W_{rdm}^{J-J'}$ são respectivamente as taxas radiativas por DE e DM, J e J' são respectivamente os momentos angulares dos níveis emissor e final, λ é o comprimento de onda de emissão em cm e U_{λ} são os elementos de matriz reduzidos, os quais foram obtidos por Carnall. Obtendo as taxas radiativas podemos calcular o tempo de vida radiativo do nível J , que é expresso por:

$$\tau_{rad}^J = W_{rad}^{-1} = \frac{1}{\sum_{J'} (W_{rde}^{J-J'} + W_{rdm}^{J-J'})} \quad (2.6)$$

Também a eficiência quântica de emissão η , é dada pela razão dos tempos de vida experimental e radiativa deste nível:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}^J}{\tau_{rad}^J} = \frac{W_{rad}^J}{W_{rad}^J + W_{nr}^J} \quad (2.7)$$

Em que W_{rad}^J e W_{nr}^J são respectivamente as taxas de decaimentos radiativo e não radiativo, onde esta última envolve processos por multifônons e por transferência de energia (TE), que serão estudados na seção a seguir. A razão de ramificação para uma dada transição $\beta_{J-J'}$, que representa a fração de luz emitida pelo nível J na transição $J - J'$ é dada por:

$$\beta_{J-J'} = \frac{W_{rad}^{J-J'}}{\sum_{J'} W_{rad}^{J-J'}} \quad (2.8)$$

Faz-se necessário esclarecer que a Teoria de JO nem sempre se aplica para todos os íons TRs como, por exemplo, o Eu^{3+} , uma vez que este íon apresenta os orbitais $5d$ com energias relativamente sobrepostas às dos orbitais $4f$, quebrando, portanto, uma das aproximações feitas no modelo de JO [47-49].

2.3 Transições não radiativas

Durante os anos 1960 experimentos mostraram que a fluorescência em vários materiais hospedeiros poderia ser observada somente para separações de energia maiores que 1000 cm^{-1} [29]. Esta observação revelou a existência de um processo denominado decaimento não radiativo influenciando as populações dos estados excitados dos íons TRs e este mecanismo é também chamado de relaxação por multifônons. Investigações apontam a dependência exponencial entre a taxa de decaimento por multifônons (W_{mp}) e a diferença de energia (ΔE) entre os estados envolvidos na relaxação, onde ΔE é igual ou inferior a 4 ou 5 vezes a energia vibracional do meio [50]. No modelo proposto por Reizeberg e colaboradores, a taxa de decaimento por multifônons é descrita pela lei exponencial [47, 51]:

$$W_{mp} = C \exp(-\alpha \Delta E) \quad (2.9)$$

onde as constantes C e α dependem da matriz hospedeira, ΔE é a diferença de energia entre os níveis envolvidos (*gap* de energia).

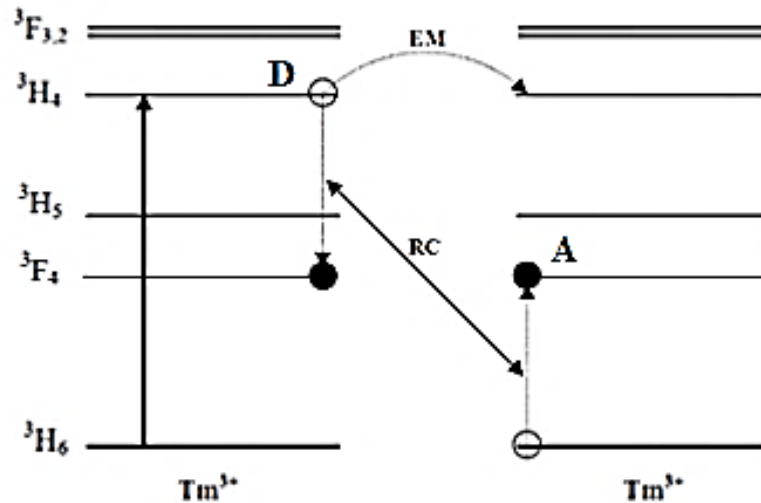
2.4 Mecanismos de interação entre os íons terras-raras.

Uma característica importante dos íons TRs em materiais hospedeiros é o fenômeno de interação íon-íon, o qual pode ocorrer a partir da interação entre íons iguais ou diferentes [30]. Os mecanismos de interação entre íons foram estudados detalhadamente por Förster com o formalismo de transferência de energia em moléculas envolvendo interação por dipolo-dipolo elétrico. Tempos depois, Dexter (1953) e Kushida (1973) obtiveram expressões para as probabilidades de transição e para a luminescência em função da concentração, considerando interações dipolo-dipolo elétrico, dipolo-quadrupolo elétrico e as mudanças de interações, onde eles introduziram o rotulado de doador (D), que é um íon excitado; e o de receptor (A), íon inicialmente não excitado [25]. A seguir descrevemos alguns dos processos mais comuns que ocorrem nos íons TRs estudados nesta tese.

2.4.1 Relaxação Cruzada

A relaxação cruzada é um processo no qual a energia de excitação de um íon (Doador) decai de um estado excitado transferindo parte de sua energia para um íon próximo (Aceitador), que inicialmente pode estar em seu estado fundamental ou em um estado excitado, levando-lhe a outro nível [30]. Na Figura 2.6 apresentamos o processo de RC. O íon Túlio excitado no nível 3H_4 interage com um íon vizinho no estado fundamental 3H_6 ; o íon excitado transfere parte de sua energia para outro no estado fundamental, deixando ambos no estado intermédio 3F_4 . Nas transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ suas energias são descartadas, então é necessária a emissão de fônons para completar o processo [29].

Figura 2.6 – Processo de relaxação cruzada (RC) entre íons de Tm^{3+} envolvendo as transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$: ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. O íon doador é rotulado com D e o íon aceitador com A. Os círculos abertos e cheios representam respectivamente onde os íons se encontram antes e depois da transferência de energia.



Fonte: SIMPSON (2003) [29].

2.4.2 Conversão ascendente de Energia (upconversion)

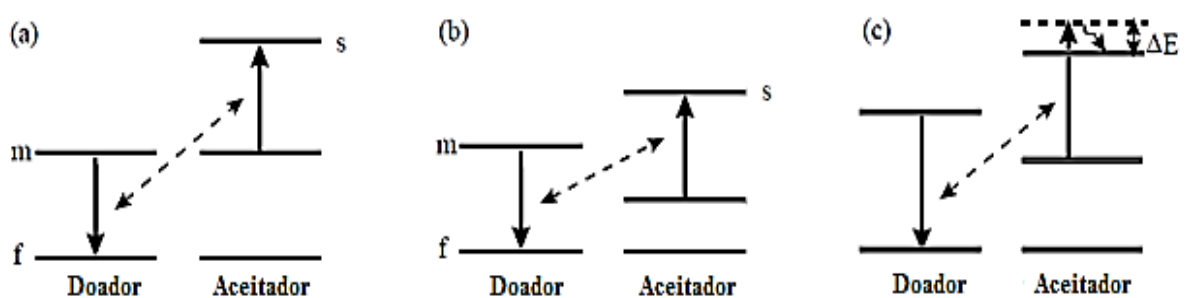
A conversão ascendente de energia (CAE), ou upconversion em inglês, refere-se aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados com energia maior que a energia dos fótons absorvidos da fonte de excitação, ou seja, as emissões desses estados excitados apresentam comprimentos de onda menores que a do fóton de bombeamento ($\lambda_{emis} < \lambda_{exc}$) [52].

Diferentes processos de excitação não linear podem dar origem a fótons de CAE. Dentre os processos CAE envolvendo um único íon temos a absorção de estado excitado ou ESA (excited state absorption), Geração de segundo harmônico (GSH) e Absorção simultânea de dois fótons. Já com mais de um íon, temos os processos cooperativos como conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (energy transferência upconversion), sensibilização cooperativa e Luminescência cooperativa. Todos esses processos podem ser ressonantes ou não (quando é preciso envolver fônons da rede) para que o sistema satisfaça o equilíbrio energético [53-56]. Os processos de CAE mais prováveis são: ETU e ESA, portanto, na seção a seguir serão apresentadas algumas considerações importantes desses dois.

2.4.2.1 Conversão Ascendente por Transferência de Energia (ETU)

No processo de conversão ascendente por transferência de energia ou ETU há o envolvimento de dois íons iguais ou distintos, íon doador e íon aceitador. O íon doador em um estado excitado pode transferir parte ou toda sua energia para um íon aceitador próximo, levando-o a um estado de energia superior. A partir desse estado, o aceitador pode relaxar radiativamente ou não-radiativamente para níveis inferiores emitindo fluorescência geralmente com energia maior que a luz incidente[29]. Em alguns casos não existe emissão de energia e mesmo assim se chama ETU por popular níveis superiores aos excitados inicialmente [57, 58]. Este mecanismo tem sido utilizado para a geração de energias elevadas, lasers na região azul ou UV, sensores de temperatura, display 3D, marcadores fluorescentes biológicos [50, 59]. Alguns tipos de processos ETU são esquematizados na Figura 2.7.

Figura 2.7- Processos de Conversão ascendente por Transferência de Energia



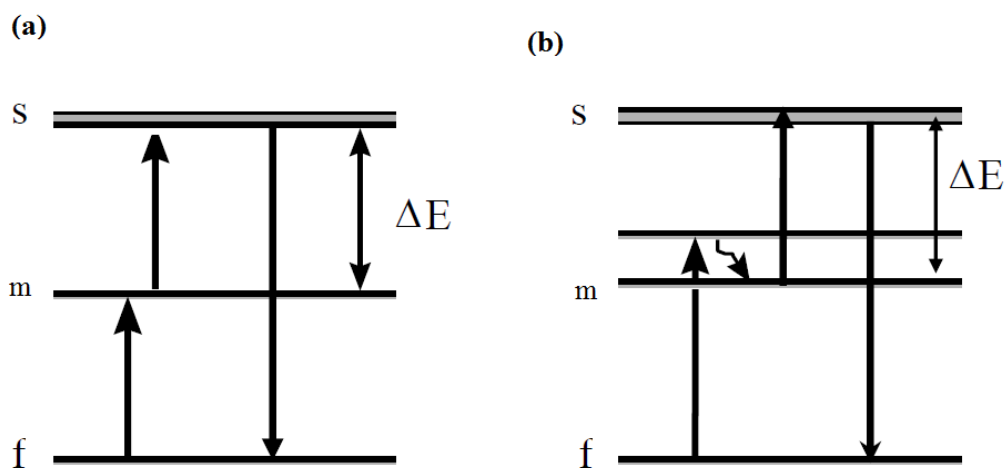
Fonte: TROUNG (2004) [30]

As emissões por CAE no verde, azul e vermelho, têm sido estudadas nos íons Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , em diferentes matrizes hospedeiras, dentre elas o fluoreto de lantânio (LaF_3), onde utilizam o íon Yb^{3+} como codopante com intuito de aumentar a eficiência de geração de luz, pois este íon apresenta uma alta seção de choque de absorção na região do IR, o que o faz atuar como um bom doador de energia [60-62].

2.4.2.2 Absorção de estado excitado (ESA)

Se o tempo de vida de um estado superior é suficientemente longo, a interação com fótons de comprimento de onda adequado pode promover elétrons do estado excitado (m) para um nível mais elevado (S) que se encontra em ressonância com a energia do fóton incidente. Portanto, um íon pode ser promovido para popular níveis eletrônicos superiores (S) a partir de onde ele pode retornar a um estado metaestável ou fundamental por relaxamento multifonônico ou por decaimento radiativo, como é mostrado na Figura 2.8 [63].

Figura 2.8 – Processo de absorção de estado excitado (ESA)



Fonte: TROUNG (2004) [30]

2.5 Materiais hospedeiros utilizados nesta Tese

2.5.1 Nanopartículas de fluoretos de lantânio (LaF₃)

Os nanocristais ou NPs compõem uma classe única de materiais que têm dimensões reduzidas, normalmente dentro do intervalo de 1 a 100 nm, e tipicamente são fortemente influenciados por suas características de superfície e do meio onde estão incorporados [64]. Com relação as aplicações com NPs, essas são diversas e podemos destacar o uso em imagens de tumores por Ressonância Magnética [65, 66], marcadores fluorescentes [10, 67], sensores térmicos [68-70], etc. Portanto, as NPs são materiais promissores para uma gama muito ampla de aplicações tecnológicas e industriais.

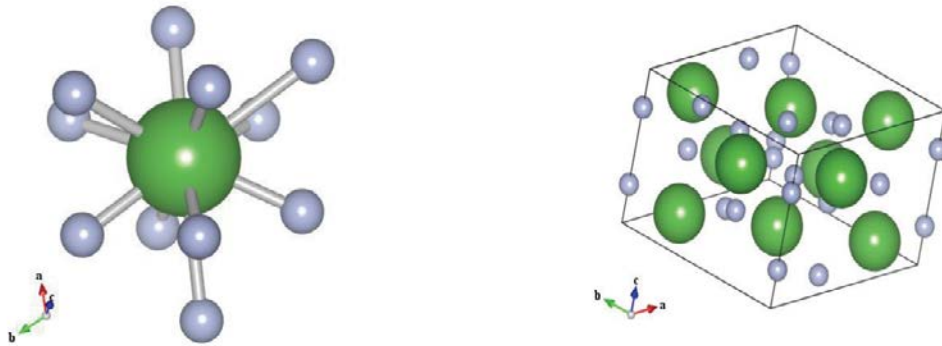
Particularmente, fluoreto de lantânio (LaF₃) tem sido amplamente estudado em suas diferentes formas: cristais *bulk* e, mais recentemente, como nanocristais ou NPs. Alguns recentes trabalhos têm ressuscitado o interesse pela matriz LaF₃ [71-73] e de fato fluoretos de lantânio e fluoretos dopados com TRs (LaF₃, CeF₃, EuF₃, NaYF₄, NaYF₄:Er, Yb, CeF₃:Tb, LaF₃:Yb, etc.) ganharam uma intensa atenção pois apresentam energia de fônon baixa (~500 cm⁻¹) favorecendo o surgimento de várias emissões e potenciais aplicações como amplificadores de laser, displays, diodos emissores de luz, marcadores luminescentes biológicos, agentes de relaxamento na Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e Imagem de Ressonância Magnética (MRI). etc [74-76].

O fundamento de todas essas aplicações são as excelentes propriedades ópticas e térmicas dos fluoretos, e particularmente também porque são facilmente dopados com íons terras-raras (TRs), suportando altíssimas concentrações de íons. Os fluoretos tem uma transparência óptica que se estende do ultravioleta até o infravermelho próximo [64, 77]. Além dessas informações, como já comentado, os fluoretos também possuem energias de fônons relativamente baixas (~500 cm⁻¹), o que minimizam a probabilidade de transições não radiativas, por exemplo, o LaF₃ tem uma energia de fônon menor que 400 cm⁻¹[77, 78].

Também é interessante mencionar que a estrutura cristalina também desempenha um papel importante na geração de emissões. Um bom exemplo para demonstrar isso é o NaYF₄:Er³⁺/Yb³⁺. Entre as fases cristalinas possíveis, a fase hexagonal foi encontrada como a melhor para obter altas emissões por ETU[80, 81]. Os fluoretos de lantânio (LaF₃) tem uma fase hexagonal pura com estrutura cristalina trigonal, também chamada de tysonite (P3c1). Na Figura 2.9 apresentamos a estrutura do LaF₃, onde íons La³⁺ são situados no sítio de simetria

C_2 e cada íon La^{3+} está sendo envolvido por 11 íons de F^- . Existem seis sítios com ambiente elétrico idêntico orientados nas três direções separadas por um ângulo de 60° [79, 82].

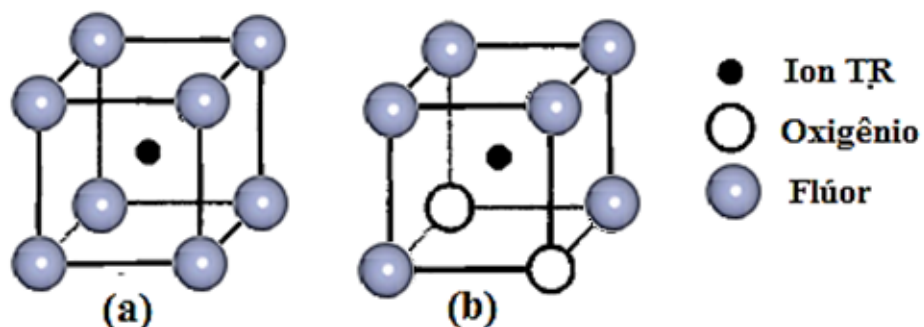
Figura 2.9 - Célula unitária hexagonal do cristal LaF_3 . A partícula maior representa o íon La^{3+} e as pequenas representam os íons F^- .



Fonte: ZHANG (2009) [79].

No entanto, os LaF_3 reagem quimicamente com o oxigênio para formar óxifluoreto de lantânio ($LaOF$). Devido à similaridade do tamanho entre o íon oxigênio e o íon flúor, o íon oxigênio deve substituir ou incorporar os íons de flúor ou sítios vacantes na estrutura do fluoreto de lantânio. A razão de $[O]/[F]$ é um parâmetro crítico, o qual depende do tratamento térmico e varia de 0,31 a 0,35 [83]. Na Figura 2.10 mostramos um esquema representativo dos possíveis sítios do TR no LaF_3 e $LaOF$. Três formas de $LaOF$ têm sido descobertas e reorganizadas, as quais são: fase cúbica, tetragonal e romboédrica. No entanto, estudos da formação do $LaOF$ por tratamento térmico têm sido reportados nas fases tetragonal [84] e romboédrica [77].

Figura 2.10 – Esquema representativo das ocupações dos elementos que compõe o (a) LaF_3 e (b) $LaOF$.



Fonte: HÖLSÄ (1991) [85].

2.5.1.1 Síntese das nanopartículas

As NPs são geralmente produzidas mediante um processo de síntese, o qual pode ser classificado em duas categorias: os métodos secos e os métodos por via úmida. O primeiro refere-se às rotas sintéticas como a síntese por combustão e as rotas físicas (por exemplo, pulverização magnética). Em contraste, os métodos por via húmida envolvem geralmente processos baseados em suspensões coloidais, durante a qual vários parâmetros podem ser ajustados finamente (incluindo o tempo de reação, temperatura, concentração, valor de pH, etc.), e assim, apresentam superioridade particulares no controle da pureza de fase, na homogeneidade química, tamanho e morfologia dos produtos finais. Além disso, a síntese por via úmida é a mais popular devido à sua simplicidade, baixo custo e fácil aplicação na produção industrial [86, 87]. Os métodos mais comuns utilizados para síntese de NPs por via úmida são Sol-Gel, hidrotermal e técnica de coprecipitação, esta última foi utilizada nesta tese. Embora cada método tenha suas próprias vantagens e desvantagens, as sínteses dessas NPs tornaram-se muito mais fácil e amigável de trabalhar [88]. Na Tabela 2.2 mostramos alguns métodos por via úmida.

Tabela 2.2 - Resumo dos diferentes métodos de sínteses disponíveis.

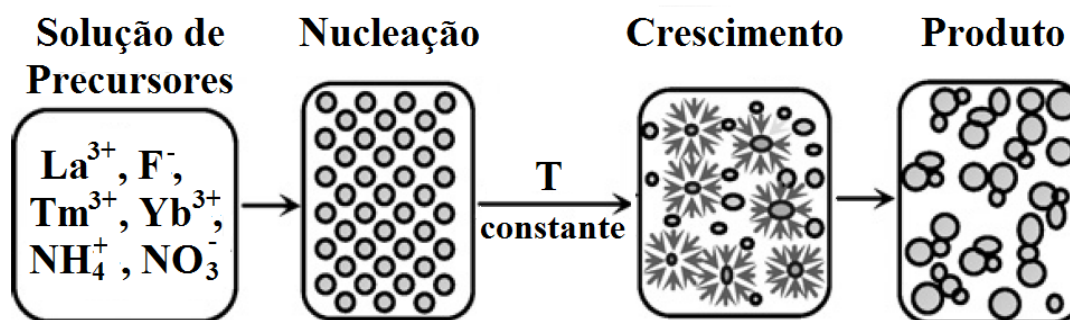
Método	Exemplos de materiais sintetizados	Observações
Co-precipitação	LaF ₃ NaYF ₄ LuPO ₄ YbPO ₄	Taxa de crescimento rápido, sem a necessidade de equipamentos e procedimentos caros. Tratamentos térmicos após são normalmente necessários.
Processamento de sol-gel	ZrO ₄ TiO ₂ BaTiO ₃ Lu ₃ Ga ₅ O ₃ YVO ₄	Matéria-prima barata. A calcinação exige temperaturas elevadas.
Síntese hidrotermal	LaF ₃ NaYF ₄ La ₂ (MoO ₄) ₃ YVO ₄	Matéria-prima barata. Não precisa de tratamento térmico. Excelente controle sobre o tamanho e forma das partículas.
Decomposição térmica	LaF ₃ NaYF ₄ GdOF	Metais precursores caros e sensíveis ao ar. Nanocristais monodispersos de alta qualidade.

Fonte: GNANASAMMANDHAN (2012) [86].

2.5.1.2 Nucleação e crescimento de nanopartículas

O mecanismo de formação e crescimento das NPs em uma solução varia de acordo com o sistema hospedeiro. A formação do núcleo é devido à precipitação de pequenos aglomerados de átomos, esta acontece quando a concentração de átomos e íons ultrapassa certo limite na solução de precursores, também conhecido como concentração crítica de nucleação. Depois do núcleo ter sido formado, a concentração de precursores disponíveis diminui, podendo ficar abaixo da concentração crítica de nucleação. A partir deste ponto ocorre somente o crescimento dos núcleos pré-formados, onde as taxas de concentração dos precursores e temperatura são fatores importantes na determinação da taxa de crescimento [89]. Também temos alguns fatores que influenciam a taxa de reação, tais como, a temperatura, pH e a ordem dos reagentes adicionados à solução, consequentemente a taxa de reação afeta o tamanho das NPs, sua distribuição de tamanhos, estrutura do cristal e o grau de dispersão da preparação das NPs [90]. Na Figura 2.11, apresentamos o esquema do processo para a síntese das NPs, desde a solução até o produto final.

Figura 2.11 - Esquema dos processos de sínteses das nanopartículas $\text{LaF}_3:\text{Tm},\text{Yb}$



Fonte: Zhou (2008)[91] adaptada pela AUTORA (2015).

2.5.1.3 Método de Co-precipitação

O método de coprecipitação foi proposto por Rao e Bakare em 1973 e consiste na preparação de uma solução contendo reagentes que ao interagirem dão origem a um composto sólido que precipitará possibilitando a sua separação por meios convencionais, tais como lavagem e centrifugação, mas, Jöns Jakob Berzelius provavelmente foi o primeiro a utilizar este método para sintetizar fluoretos [92]. Esta técnica possibilita maior controle da morfologia e homogeneidade dos materiais obtidos tendo se mostrado apropriada para a

obtenção de fluoretos [93]. Portanto, este método é conveniente para sintetizar NPs de fluoretos com TRs.

Inicialmente van Veggel *et al.* prepararam NPs de $\text{LaF}_3:\text{TR}^{3+}$ (TR=Eu, Er, Nd e Ho) por um processo de precipitação entre nitratos de TRs e NaF diluídos em água ou etanol. n-octadecil ditiofosfato de amônio foi usado para prevenir a aglomeração de NPs, e as NPs obtidas podem ser facilmente dispersáveis em solventes orgânicos [94]; depois, Chow *et al.*, expandiram este método de coprecipitação para preparar NPs de LaF_3 codopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ apresentando luminescência por ETU [95]. Daí em diante esse método de coprecipitação para sínteses de NPs se tornou um dos mais utilizados.

2.5.2 Cerâmica Transparente de Y_2O_3

As cerâmicas podem ser definidas como componentes sólidos que são formados pela aplicação de calor, e alguns casos com calor e pressão, as quais são constituídas de no mínimo dois elementos, sendo um deles um não metal e o outro podendo ser um metal. Kingery definiu as cerâmicas como “a arte e a ciência de fazer e utilizar elementos sólidos, e são constituídos na sua maioria de materiais inorgânicos e não metálicos”. Em outras palavras, o que não é um metal, um semicondutor ou um polímero, é uma cerâmica [96]

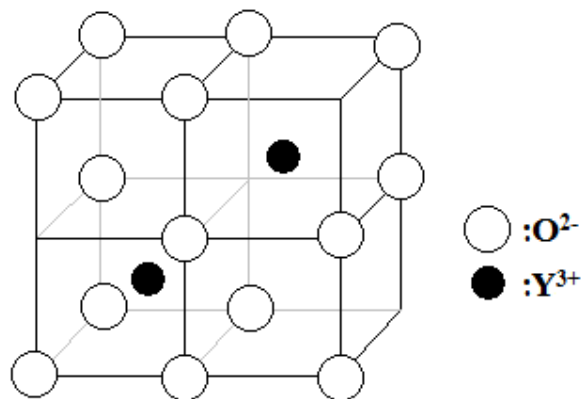
Atualmente são utilizadas cerâmicas em tecnologia de ponta e estão presentes nos mais diversos equipamentos tecnológicos, desde automóveis até lasers de alta potência devido ao fato que elas podem oferecer muitas vantagens quando comparadas a outros materiais, tanto no processo de fabricação quanto em termos de suas propriedades [97]. Além disso, nos últimos anos, as cerâmicas transparentes têm se destacado como substituto do vidro na blindagem dos tanques americanos [98] e é uma possível alternativa para substituição de monocristais usados em dispositivos ópticos, principalmente devido a questão das cerâmicas transparentes serem uma classe de materiais funcionais avançados que tem uma combinação única de propriedades de transmissão ópticas e mecânicas [99].

Os primeiros estudos em cerâmicas transparentes começaram aproximadamente nos anos de 1960, com o desenvolvimento do Al_2O_3 translúcido para aplicações em iluminação [100, 101], e lentamente se expandiu para outros campos, incluindo janelas de infravermelho [102], lasers [103], e cintiladores [104]. As cerâmicas transparentes alcançaram sucesso em meados dos anos 1990 com o desenvolvimento da cerâmica $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ (YAG: Nd) altamente transparente [105-107].

No entanto, a obtenção de cerâmicas transparentes apresenta algumas limitações que estão associadas às propriedades estruturais do material por ser policristais. Uma dessas propriedades são as anisotropias da cerâmica (grão aleatoriamente orientado), fatores que prejudicam a fabricação de um corpo cerâmico transparente [108] e, portanto, materiais com estrutura cúbica cristalina são os mais adequados, uma vez que não apresentam o fenômeno da birrefringência. Além dessas características para a obtenção de cerâmica transparentes, é indispensável o controle do tamanho de partícula sendo necessário muitas vezes trabalhar com partículas na escala nanométrica. Cerâmicas com grãos em escala nanométrica podem ter as propriedades ópticas alteradas, melhorando a transparência, aumentando a densidade e reduzindo a porosidade [109]. Por exemplo, Serivalsatit [110, 111] e Wen [112] utilizaram nanopós para a fabricação da cerâmica transparente de Y_2O_3 .

O óxido de ítrio (Y_2O_3) tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado que pertence ao grupo espacial Ia3 (Th7) e se assemelha ao fluoreto de cálcio (CaF_2) com um quarto dos sítios de ânions vazios e arranjados periodicamente, como mostrado na Figura 2.12. A célula unitária contém 48 oxigênios e 32 íons de ítrio; estando cada ítrio situado no centro aproximado de um cubo com oxigênio em seis dos oito vértices [113, 114].

Figura 2.12 – Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado do Y_2O_3 .



Fonte: JACOBSON (2006) [113].

Nos últimos anos o Y_2O_3 vem ganhando espaço em diversas aplicações tecnológicas, particularmente na área óptica devido às suas características químicas e físicas diferenciadas como, ponto de fusão elevado, isotropia óptica, índice de refração elevado, energia de fônon baixa, faixa de transparência ampla, etc. Além dessas características, o Y_2O_3 é considerado matriz hospedeira para íons TRs e quando dopado com Európio (Eu) torna-se um fósforo emissor de luz vermelha [110, 115-117].

A principal característica da cerâmica de Y_2O_3 é a alta condutividade térmica e baixa expansão térmica quando comparada ao YAG, parâmetros críticos no desempenho de laser de estado sólido operando em altas potências, pois aquecimento excessivo pode causar a ruptura do meio ativo devido ao estresse acumulado e, portanto, a cerâmica de Y_2O_3 parece ser uma alternativa possível ao YAG. A condutividade térmica e o coeficiente térmico de expansão linear da cerâmica de Y_2O_3 são aproximadamente 17 W/m.K e $6-7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente, enquanto que para o YAG são 12 W/mK e $7,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente [110].

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para conhecer a estrutura, morfologia e/ou comportamento espectroscópico de um material sob incidência de uma radiação eletromagnética, é necessário ter conhecimento dos princípios fundamentais das diversas técnicas que podem ser utilizadas para caracterizá-lo. Neste capítulo explicaremos as técnicas utilizadas para caracterizar as NPs de LaF_3 e a cerâmica transparente de Y_2O_3 . As técnicas a ser descritas são: Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Lente térmica.

3.1 Difração de raios X

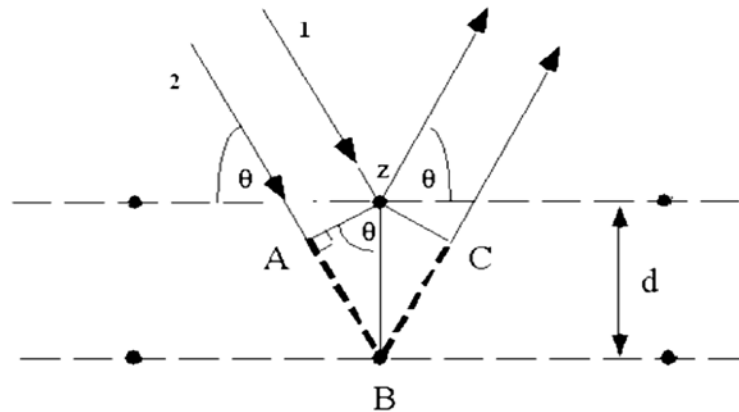
Os efeitos da difração de raios X são observados quando a radiação eletromagnética colide com as estruturas periódicas com variações geométricas na escala do comprimento de onda da radiação. A distância inter-atômica em cristais e moléculas são de 0,15 - 0,4 nm, que correspondem ao espectro eletromagnético com comprimentos de onda de raios X tendo energias entre 3 e 8 keV. Assim, fenômenos como interferências construtiva e destrutiva são perceptíveis quando estruturas cristalinas e moleculares são expostas a raios X. A difração de raios X ocorre com condições que satisfaçam a lei de Bragg [118]. Essa lei pode ser obtida do seguinte modo: Dois feixes de raios X, como mostrados na Figura 3.1, são refletidos de planos atômicos adjacentes do cristal. O feixe 2, tem que viajar uma distância ABC a mais em comparação ao feixe 1, e deve ser igual a um número inteiro de comprimento de onda do feixe ($n\lambda$). A distância perpendicular entre os pares dos planos adjacentes, o espaçamento d , e ângulo de incidência θ estão relacionados com a distância AB, segundo a relação:

$$\begin{aligned} AB &= BC = d \cdot \text{sen}(\theta) \\ ABC &= AB + BC = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Como a distancias $ABC = n\lambda$, então temos:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.2)$$

Figura 3.1 – Derivação da lei de Bragg para difração de raios X



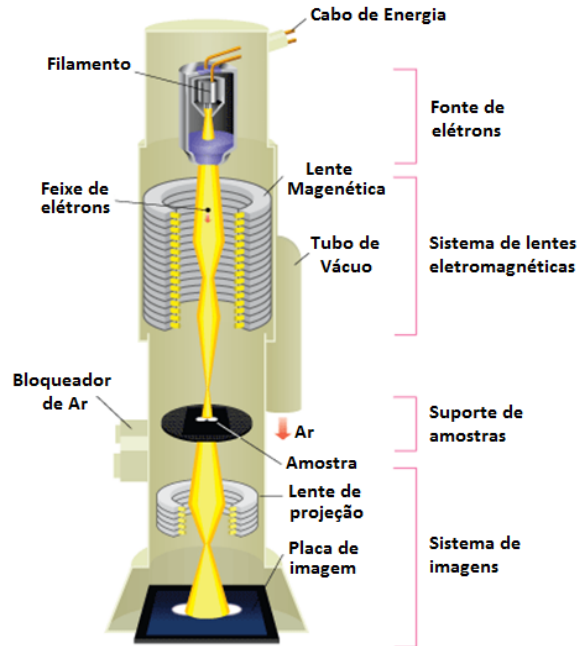
Fonte: CULLITY (1959) [118].

Quando a lei de Bragg é satisfeita, os feixes refletidos estão em fase e interferem construtivamente e, portanto, os picos de difração são formados. A partir dos picos de difração que correspondem a valores de 2θ , pode-se encontrar a fase do material através de comparações com a literatura.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica microscópica na qual o sistema (microscópio) contém 4 partes principais: fonte de elétrons, sistema de lentes eletromagnéticas, suporte de amostras e sistema de imagem. A fonte de imagem consiste em um catodo e anodo. O catodo é um conjunto de filamentos de tungstênio que ao ser aquecido emite elétrons que são acelerados pelo anodo e colimados pelos cilindros de Wehnelt. Depois de sair da fonte, o feixe de elétron divergente é focalizado sobre a amostra com um sistema de lentes eletromagnéticas formadas por dois conjuntos de lentes, um para refocalizar os elétrons depois que eles passam pela amostra, e o outro para ampliar a imagem e focalizá-la sobre um sensor, tal como uma câmera CCD. O MET é capaz de mostrar imagens com uma resolução significativamente maior que as dos microscópios ópticos, devido ao pequeno comprimento de onda de de Broglie dos elétrons. A Figura 3.2 mostra um esquema representativo do MET, onde este contém 4 partes: fonte de elétrons, sistema de lentes eletromagnéticas, suporte de amostras e sistema de imagem. [90, 119].

Figura 3.2 – Esquema representativo do Microscópio Eletrônico de Transmissão



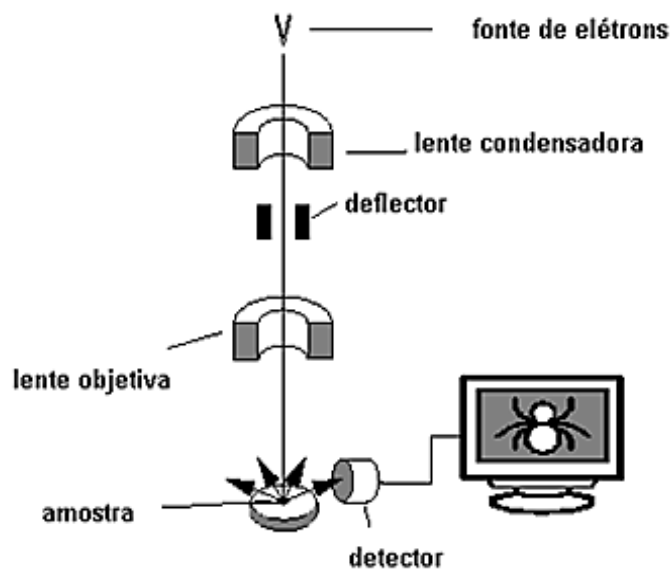
Fonte: PHAOMEI [90] adaptado pela AUTORA (2016)

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios- X por dispersão de energia (EDX)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Para essa segunda parte se faz necessário o uso da Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDX). A utilização do MEV é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

O princípio de um MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar ponto a ponto a superfície da amostra, transmitindo o sinal do detector para uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é processado via software. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando em uma faixa de tensões de aceleração de 1 a 50kV. O esquema representativo é mostrado na Figura 3.3.

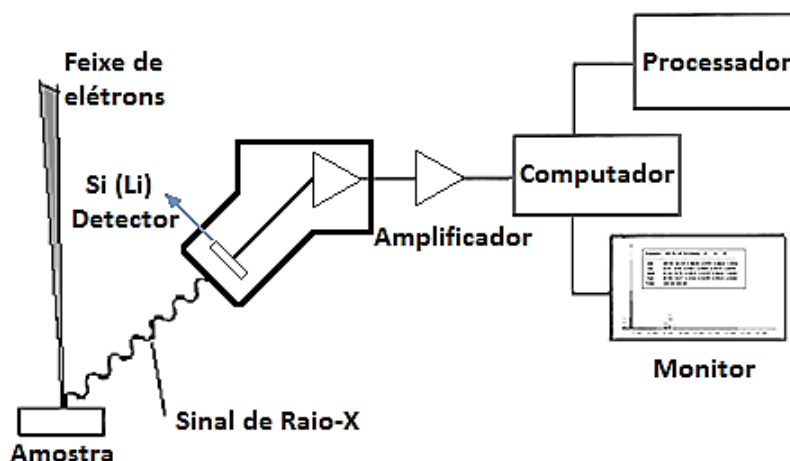
Figura 3.3 – Esquema representativo do Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: DEDAVID (2007) [120].

O detector de raios X para EDX e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é; eles partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. Assim, a determinação das porcentagens dos elementos por microanálise de raios X é uma operação possível no MEV, Figura 3.4. De forma mais precisa, quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para suas posições iniciais, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. [120].

Figura 3.4 – Esquema representativo para a obtenção da porcentagem dos elementos de uma amostra por microanálise de Raios X



Fonte: DEDAVID (2007) [120].

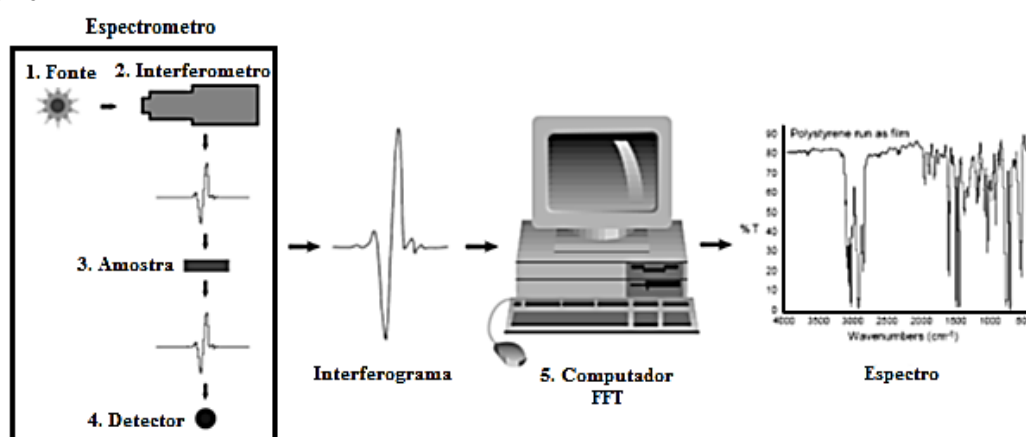
3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) baseia-se na ideia da interferência de dois feixes de radiação para originar um interferograma, onde este é um sinal produzido como uma função da mudança do comprimento de trajetória entre os dois feixes. Os dois domínios de distância e frequência são convertidos pelo método matemático da Transformada de Fourier [121].

A região do espectro infravermelho possui elevada importância para os diversos campos da ciência, devido à sua abrangente utilização no estudo das moléculas orgânicas e compostos inorgânicos, sendo usado geralmente na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energias apropriadas e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia [90, 121].

Assim, um espectro de infravermelho representa uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências das vibrações entre as ligações dos átomos que constituem o material. Devido ao fato que cada material apresenta uma combinação única de átomos, dois compostos não produzem o mesmo espectro de infravermelho. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências do infravermelho “codificadas” nele. Isto pode ser conseguido por meio de uma técnica matemática conhecida como Transformada de Fourier, que é executada pelo computador que na sequência apresenta a informação espectral desejada para análise. Um esquema do espectrômetro simples é mostra na Figura 3.5 [90].

Figura 3.5 – Esquema representativo de um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier



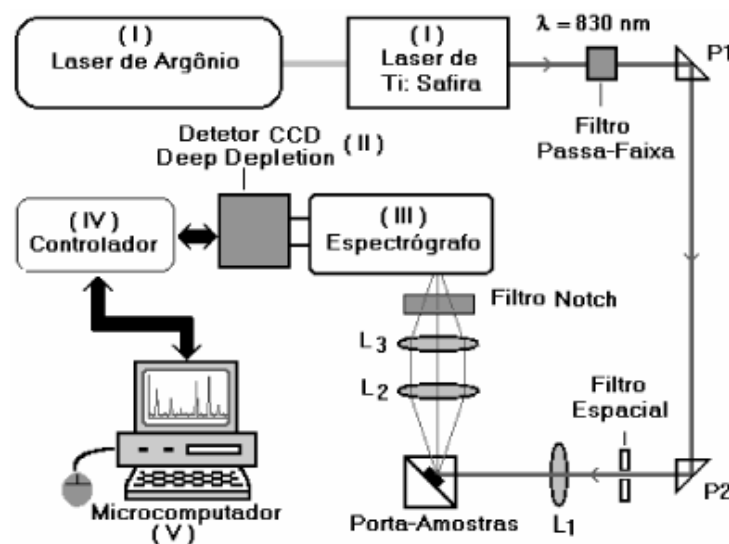
3.5 Espectroscopia Raman

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida em forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes da incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de *espalhamento Raman*.

Espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos, etc., fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades.

Os sistemas dispersivos mais utilizados são os espectrômetros que operam com associações de duas e três grades de difração dispostas em série. O advento das câmeras CCD (charge-coupled device) possibilitou que elas fossem amplamente utilizadas como detectores da radiação dispersada, trabalhando acopladas opticamente às grades de difração [122]. Na Figura 3.6 apresentamos um diagrama de blocos de um sistema de espectroscopia Raman convencional.

Figura 3.6 –Diagrama de blocos ilustrando o sistema de espectroscopia Raman.



3.6 Lente térmica

No ano de 1964, os pesquisadores R. C. C. Leite, S. P. S. Porto, J. P. Gordon, R. S. Moore e J. R. Whrinnerey [124, 125] observaram acidentalmente que o sinal de um laser de He-Ne sofria variações no tempo, quando uma amostra de corante era colocada dentro da cavidade do laser. Aconteciam exatamente alterações não lineares na divergência do feixe, mudanças no modo da cavidade e oscilações temporais na intensidade com tempos característicos da ordem de milissegundos (redução da intensidade). Após o decaimento do transiente, o diâmetro final do feixe era maior do que o anterior.

O valor alto da constante de tempo desse transiente sugeria que se tratava de efeitos com origem térmica (existência de um fenômeno térmico). Concluiu-se, portanto, que o aquecimento da amostra criava uma lente que convergia ou divergia o feixe laser de onde provém o termo *Lente Térmica* (LT). Desde então muitos pesquisadores se dedicaram a desenvolver modelos teóricos para a Espectroscopia de LT visando descrever o efeito e permitir estudos quantitativos de propriedades ópticas e térmicas de materiais semi-transparentes [126].

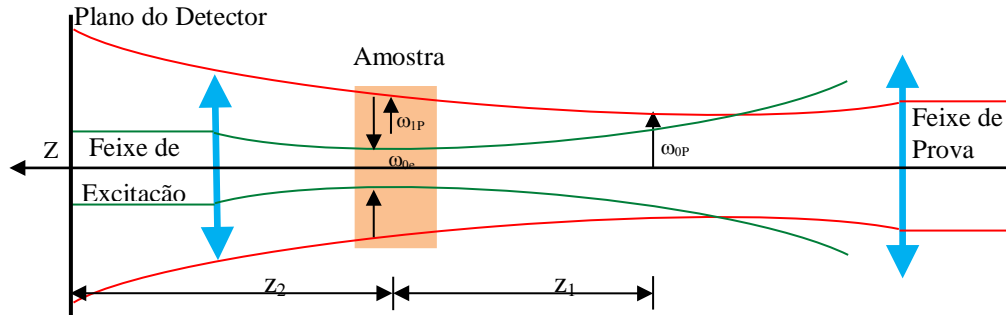
O modelo mais usado atualmente para a análise de LT é com dois feixes, um de excitação e um prova, com tamanhos diferentes na amostra, ou seja, o prova maior que a excitação e essa configuração é denominada descasada e tal modelo é conhecido como aberrante [127]. No modelo aberrante é considerada a difração de Fresnel, que gera os anéis de interferência sobre o padrão do laser ao passar pela lente térmica. Portanto, este modelo leva em consideração a aberração esférica durante a formação da LT e dá a diferença de fase do feixe de prova induzida por ela, que está relacionada com os parâmetros térmicos e ópticos da amostra, tais como: difusividade térmica (D), condutividade térmica (k), coeficiente de absorção óptica (A_e) e coeficiente térmico de variação do caminho óptico (ds/dT). Na configuração de modo descasado são incididos na amostra dois feixes lasers, como é mostrado na Figura 3.7.

Para obter maior densidade de potência na amostra, o feixe de excitação é focalizado nela por uma lente. Isto gera um aquecimento local devido à energia absorvida que é convertida em calor e, portanto, uma variação radial no índice de refração com a temperatura que apresenta um perfil semelhante a uma lente.

As emissões por CAE no verde, azul e vermelho, têm sido estudadas nos íons Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , em diferentes matrizes hospedeiras, dentre elas o fluoreto de lantânio (LaF_3), onde utilizam o íon Yb^{3+} como codopante com intuito de aumentar a eficiência de geração de luz,

pois este íon apresenta uma alta seção de choque de absorção na região do IR, o que o faz atuar como um bom doador de energia [60-62].

Figura 3.7 – Configuração de Lente Térmica no modo descasado incidindo dois feixes na amostra



Fonte: AUTORA (2015)

A sensibilidade do experimento depende do acréscimo da razão entre os diâmetros dos lasers de prova e de excitação, fazendo com que a propagação do laser de prova através da lente térmica, induzida pelo feixe de excitação, resulte em uma variação de sua intensidade no campo distante. A posição da cintura do feixe de prova é definida ao longo do eixo, enquanto a amostra é posicionada em z_1 . O plano do detector é posicionado em $z_1 + z_2$, como mostrado na Figura 3.7. O raio do feixe de prova na cintura é definido como ω_{0p} , sendo ω_{1p} seu valor na amostra (z_1) e ω_{0e} é o raio do feixe de excitação.

Para garantir o efeito térmico neste modelo, devemos seguir as seguintes condições necessárias:

- A espessura da amostra deve ser menor que a distância confocal do laser de excitação, isso para garantir que o diâmetro do feixe seja constante ao longo da espessura do material sob estudo;
- A dimensão radial da amostra deve ser maior que o raio do feixe de excitação e de prova, para evitar efeitos de borda;
- A potência absorvida pela amostra deve ser pequena o suficiente, para evitar correntes de convecção (no caso de amostras líquidas) e distorção no caso de amostras sólidas.
 - A variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT) não deve variar no interior da amostra com a excitação laser;
 - A potência do laser de prova deve ser pequena comparada com a do laser de excitação, de modo a não gerar efeito de LT adicional na amostra [25, 128].

Considerando as condições anteriores, o modelo descasado para a LT pode ser expresso matematicamente e, para isso é utilizado a equação de difusão de calor em um meio isotrópico, obtendo a seguinte expressão para a distribuição radial de temperatura no material [129]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e A_e}{c_p \pi \rho \omega_{0e}^2} \int_0^t \frac{1}{1+(2t/t_c)} \exp \left\{ -\frac{2r^2}{\omega_{0e}^2 [1+(2t/t_c)]} \right\} dt \quad (3.3)$$

em que A_e é o coeficiente linear de absorção óptica no comprimento de onda do feixe de excitação, P_e é a potência de excitação e t_c é a constante de tempo característica que governa a formação da lente térmica e pode ser expressa por $t_c = \omega_{0e}^2 / 4D$, sendo D a difusividade térmica da amostra e que é relacionada com a condutividade térmica (k) por $D = k / c_p \rho$, onde c_p é o calor específico e ρ a densidade de massa do material [130].

A variação radial do índice de refração leva a uma fase adicional na propagação do feixe de prova. Considerando isso na integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, a distribuição de intensidade $I(t)$ do feixe de prova no campo distante (plano do detector) é dada por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (3.4)$$

Onde $I(0)$ é o valor de $I(t)$ quando t ou θ são iguais a zero, $m = \left(\frac{w_p}{w_e} \right)^2$ e $V = \frac{z_1}{z_c}$.

A equação (3.4) é uma equação analítica que descreve a variação temporal do sinal de LT no detector e é usada para ajustar os dados experimentais de LT na configuração descasada, sendo θ e t_c parâmetros ajustáveis [130]. θ é proporcional a fase da LT formada e é expresso por:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{k \lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi \quad (3.5)$$

Sendo, L a espessura da amostra e φ é a fração de energia absorvida que é convertida em calor ou simplesmente carga térmica.

4 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E LUMINESCENTES DE NANOPARTÍCULAS DE LaF₃ CODOPADAS COM Yb/Tm e Yb/Ho

A síntese e a caracterização de materiais de dimensão nanométrica são atualmente áreas de grande importância para aplicações no campo de biomateriais [10, 11], dispositivos microeletrônicos [6], engenharia [3, 5], etc. As características estruturais, tais como tamanho, morfologia e composição de superfície de um nanomaterial, têm efeitos significativos nas propriedades físico-químicas destes, as quais podem ser ajustadas de forma controlável para se adequar às suas respostas magnéticas, ópticas, elétricas, electro-óptica, térmicas e mecânicas [90].

Várias rotas de síntese têm sido utilizadas para controlar o tamanho e morfologia das NPs. Uma destas foi apresentada por Dang *et al.* [131] e van Veggel *et al.* [94, 132]. Eles sintetizaram e investigaram as modificações de superfície junto com as propriedades luminescentes de NPs de LaF₃ dopadas com íons TRs em um meio misto de água/etanol aquecido a 75 °C usando a técnica de coprecipitação com sais de lantanídeos e fluoreto de sódio ou fluoreto de amônio como materiais iniciais.

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos utilizando o método de coprecipitação para sintetizar NPs de LaF₃ dopadas com Yb³⁺/Ho³⁺ (10 mol% de Yb e 2 mol% de Ho) e Yb³⁺/Tm³⁺ (10 mol% de Yb e 2 mol% de Tm). Investigamos também o efeito do tratamento térmico em diferentes temperaturas nas propriedades estruturais e espectroscópicas destas NPs.

As técnicas utilizadas foram Espectroscopia Luminescente, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Difração de Raios X, Microscopias Eletrônicas de Transmissão e de Varredura.

4.1 Parte Experimental

4.1,1 Síntese de nanopartículas de LaF₃ utilizando o método de coprecipitação

Os materiais de partida ou precursores utilizados na síntese das NPs de LaF₃ dopadas com TRs são apresentados na Tabela 4.1. Esses foram adquiridos da empresa Sigma-Aldrich e foram usados sem nenhuma purificação extra. O grau de pureza desses materiais foi de 99,99%.

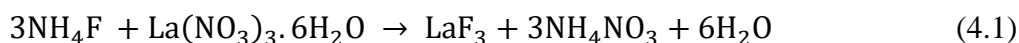
Tabela 4.1- Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de LaF₃ codopadas com Yb/Ho e Yb/Tm com suas respectivas composições e massas molares.

Reagente	Composição Química	Massa Molar	Nanopartículas
Nitrato de Lantânio Hexahidratado	La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,01	
Nitrato de Ytérbio Pentahidratado	Yb (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	449,13	LaF ₃ com nitratos de terras-raras
Nitrato de Hólmio Pentahidratado	Ho (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	441,02	
Nitrato de Tulio Pentahidratado	Tm (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	445,03	
Fluoreto de Amônio	NH ₄ F	37,04	

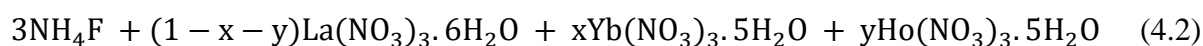
Fonte: AUTORA (2015).

Antes de começar a preparar as amostras é necessário fazer os cálculos que serão descritos a seguir:

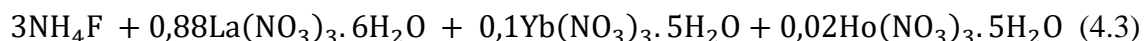
1. Para a obtenção do LaF₃ foi utilizado nitrato de Lantânio hexahidratado e Fluoreto de Amônio segundo a reação a seguir:



2. Como nós queremos dopar o LaF₃ com íons TRs, precisamos retirar uma parte do nitrato de lantânio para substituí-lo pelos nitratos de TRs (TR=Ho, Yb), como podemos observar na seguinte equação:



3. Depois, foram escolhidas as porcentagens de dopantes de nitratos de TRs, e esses foram $x=10\text{mol\%}$ de Yb e $y=2\text{mol\%}$ de Ho e, portanto, a equação (4.2) fica da seguinte forma:



Obtendo-se como resultado final a seguinte equação,



4. Com essa equação, agora é só calcular a porcentagem de massa molar em gramas de cada composto, para, ao final da síntese, se obter ~ 1 g do produto final. Estes compostos foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,00001.

O processo de sínteses das NPs de LaF_3 é feito pelo método de coprecipitação, utilizando água Milli-Q. Em continuação vamos descrever a síntese das NPs $\text{LaF}_3:10\text{mol\% Yb}/2\text{mol\% Ho}$ ou como chamaremos daqui em diante, $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$.

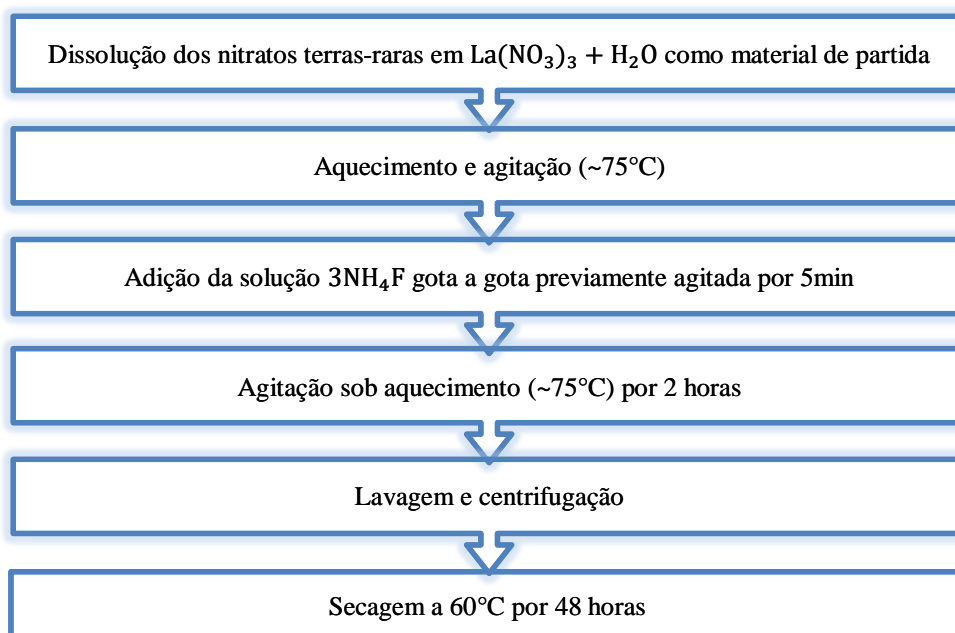
Inicialmente, um balão de 250 mL contendo 80 mL de água Milli-Q é agitado e aquecido lentamente a 75°C ; em seguida foram adicionados na solução nitratos de TRs, exatamente $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na razão de 88:2:10, respectivamente. Cada vez que era adicionado um nitrato de TR era colocado 20 mL de água Mili-Q. O tempo de adição de cada um destes compostos foi de aproximadamente 10 min.

Em paralelo, colocamos 0,591g de NH_4F em 5 mL de água Mili-Q a temperatura ambiente e agitamos por 5 mim. Na sequência, esta solução foi injetada com uma seringa gota a gota na solução de nitratos de TRs, provocando uma aceleração da reação entre os nitratos e NH_4F . Durante este processo ocorreu a formação de uma solução espessa na região onde se gotejava a solução de NH_4F , mas a agitação homogeneizava completamente a solução, resultando em um líquido espesso devido à formação do precipitado.

Após este procedimento a temperatura da solução resultante foi regulada a 75°C e mantida a agitação por 2 horas. O precipitado foi então deixado para esfriar (até a temperatura ambiente) em ambiente normal e, em seguida foi separado da solução através da centrifugação e lavagem com água Milli-Q por diversas vezes. Depois de lavado, o produto foi secado em um forno durante dois dias na temperatura de 60°C . As sínteses das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ foram executadas seguindo o mesmo procedimento.

Finalmente, os pós foram tratados termicamente nas temperaturas de 300, 500, 700 e 900 °C por 3 h ininterruptas em um forno da EDG, modelo 3000 com controle de temperatura. O fluxograma apresentado na Figura 4.1 descreve passo a passo o processo de síntese.

Figura 4.1 - Fluxograma da rota de síntese do LaF₃ pelo método de co-precipitação



Fonte: AUTORA (2015).

4.2.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi executada em um difratômetro de raios X, modelo XRD-6000 da Shimadzu, com radiação $\text{CuK}\alpha$ de $1,5406 \text{ \AA}$, com uma tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. Os difratogramas foram efetuados com um ângulo de difração 2θ , variando de 15° a 90° , com passos de $0,02^\circ$ e velocidade angular de $2^\circ/\text{min}$. A identificação das fases foi feita com auxílio de um programa comercial Search Match 2, associado ao banco de dados COD (Crystallography Open Database).

O tamanho e superfície morfológica das NPs foram investigados usando um MET da FEI, modelo Tecnai G2 de 200 kV (estas medidas foram feitas no CETENE Recife) com resolução de 0,2 nm.

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram registrados usando um espectrômetro da Shimadzu modelo IRPrestige-21, com número de médias (scans)

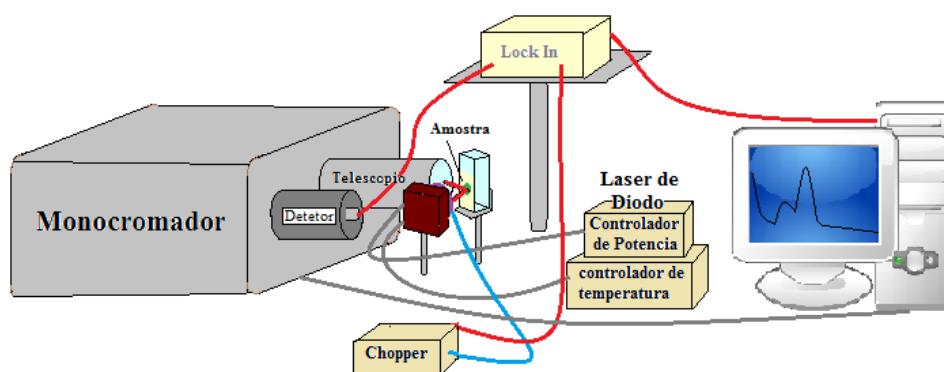
de 20, resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Para fazer esta medida é necessário preparar pastilhas de brometo de potássio (KBr) como amostra referência e depois preparar pastilhas com 1mg ou menos da amostra e mais 100mg de KBr, sendo a mistura realizada em um almofariz. Posteriormente se pressiona a mistura em uma prensa a 1000 Kg/cm^2 até obter uma pastilha transparente, e imediatamente esta pastilha é colocado no espectrofotômetro de FTIR.

A espectroscopia RAMAN foi feita com um laser RENISHAW[®] modelo HPNIR785 com comprimento de onda de 785 nm e usando uma grade de difração de 1200 linhas por milímetro. O equipamento utilizado foi o Microscópio confocal Raman inVia, comercialmente disponível pela RENISHAW[®]. Os espectros de FTIR e Raman foram obtidos no Grupo de Catalises e Reatividade Química do IQB/UFAL sob coordenação dos professores Mário Roberto Meneghetti e Simoni M. Plentz Meneghetti.

As caracterizações de superfície e composição química das amostras foram feitas por MEV. As medidas do MEV foram realizadas usando um microscópio TM3000, 20 kV, operando em uma voltagem de 5 kV e equipado com um detector SwiftED3000.

As medidas de luminescência foram realizadas usando um Laser de Diodo Thorlabs sintonizado em 976nm. As emissões foram coletadas por um monocromador McPherson, modelo 207. A luminescência foi detectada por um fotodetector (PbS, InGaAs) em combinação com um amplificador Lock-in SR530 (Stanford Research Systems) e um microcomputador para a aquisição dos dados. Na Figura 4.2 mostramos o arranjo experimental usado.

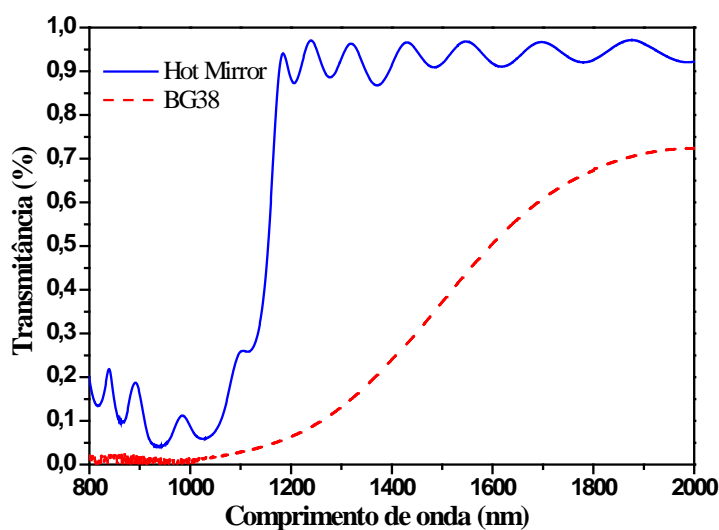
Figura 4.2- Arranjo experimental para as medidas de luminescência, usando um laser de Diodo de 976nm.



O fotodetector PbS modelo PBS-060-H, opera na região espectral de 1 a 2,8 μm , o qual foi usado para medir as emissões no infravermelho próximo das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ em torno de 1,8 μm a 2 μm com ajuda de filtro BG38, para eliminar a segunda ordem da excitação.

O fotodetector InGaAs modelo IGA-030-TE3-H, opera na região espectral de 0,8 a 1,7 μm e foi usado para medir as emissões em torno a 1,2 e 1,5 μm das NPs $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$, com a ajuda de um filtro Hot Mirror. Na Figura 4.3 apresentamos os espectros de transmissão dos filtros BG38 e Hot Mirror.

Figura 4.3 – Espectros de transmissão dos filtros BG38 (linha vermelha) e Hot Mirror (linha azul).



Fonte: AUTORA (2015).

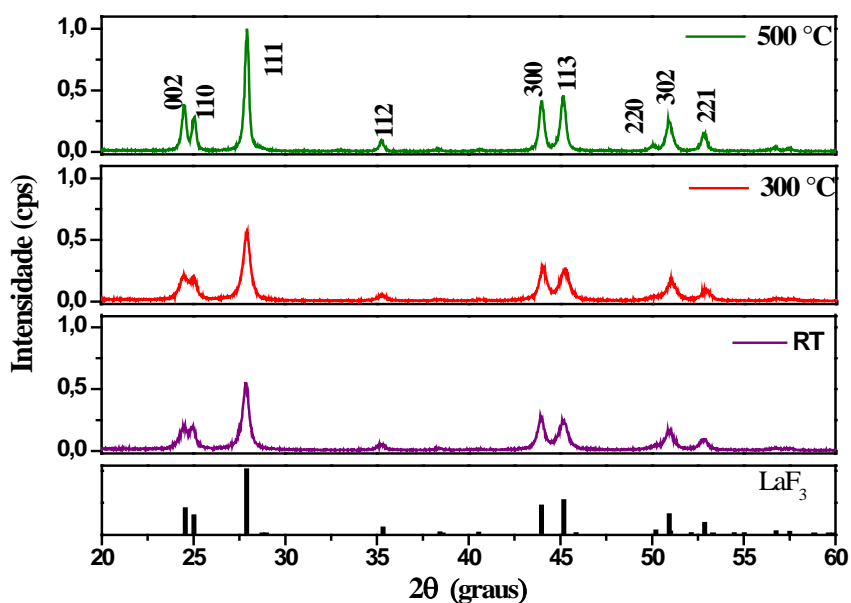
4.2 Resultados e Discussões

4.2.1 Estrutura, morfologia e composição química.

As NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ tratadas em diferentes temperaturas por 3 horas foram submetidas a análises de raios X. Para um melhor entendimento dos resultados, as análises foram divididas em dois grupos. O primeiro grupo contendo NPs não tratadas termicamente (que chamaremos RT) e tratadas termicamente a 300 e a 500 $^{\circ}\text{C}$. O segundo grupo contendo NPs tratadas a 700 e 900 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 4.4 mostra os difratogramas de raios X das amostras do primeiro grupo. Em todos os casos, os picos de raios X destas três amostras estão em concordância com o COD-9011160, que mostra a presença da estrutura cristalina LaF_3 em uma fase hexagonal com grupo espacial $P\bar{3}c1$ [7], e seus picos em detalhes são identificados na Figura 4.4. Como pode ser observado, a intensidades dos picos de difração das amostras aumentaram e ficaram mais estreitos com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este estreitamento dos picos de difração indica que a amostra não tratada poderia ter um tamanho menor que a amostra tratada a 500 °C.

Figura 4.4- Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ tratadas termicamente em 300 e 500 °C por 3 horas e não tratadas termicamente (RT), com seu respectivo padrão de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.

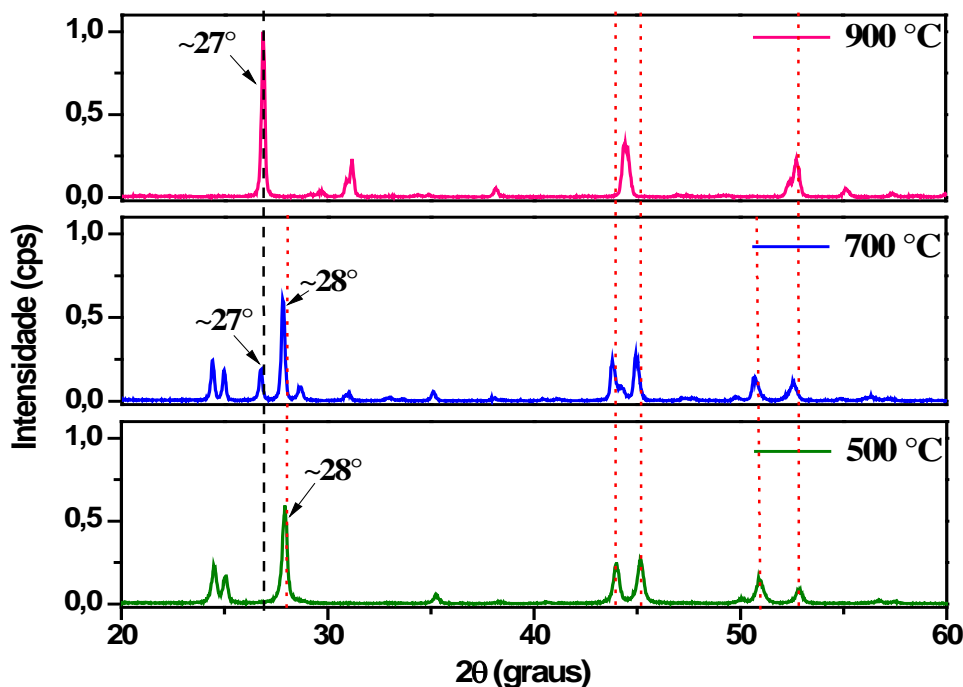


Fonte: AUTORA (2015).

Por outro lado, na Figura 4.5 apresentamos os difratogramas do segundo grupo de amostras, juntamente com o resultado daquela tratada termicamente a 500 °C para se fazer uma comparação refinada. Observa-se no difratograma de raios X que a amostra tratada a 700 °C apresenta um novo pico em torno de 27°, e os demais encontram-se um pouco deslocados em comparação com aqueles da amostra tratada a 500 °C. Ao analisar o difratograma de raios X da amostra tratada a 900 °C, o pico em torno de 28°, que se encontrava presente nos difratogramas das amostras de 500 e 700 °C desaparece, porém o pico em torno de 27° se torna muito mais intenso. Isto pode estar associado ao surgimento de uma nova fase ou nova substância a partir do tratamento térmico acima de 500 °C. Para saber o que acontece com os

tratamentos térmicos acima de 500 °C, foi necessário fazer a identificação dos picos e isso foi feito com a ajuda da literatura [133, 134] e com o programa Search Match 2.

Figura 4.5 – Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ tratadas termicamente em 500, 700 e 900 °C por 3 horas, com seu respectivo padrão de linhas do LaF_3 com fase hexagonal. As linhas traçadas em preto representam o surgimento do pico e as linhas pontilhadas em vermelho mostram o deslocamento e desaparecimento dos picos.

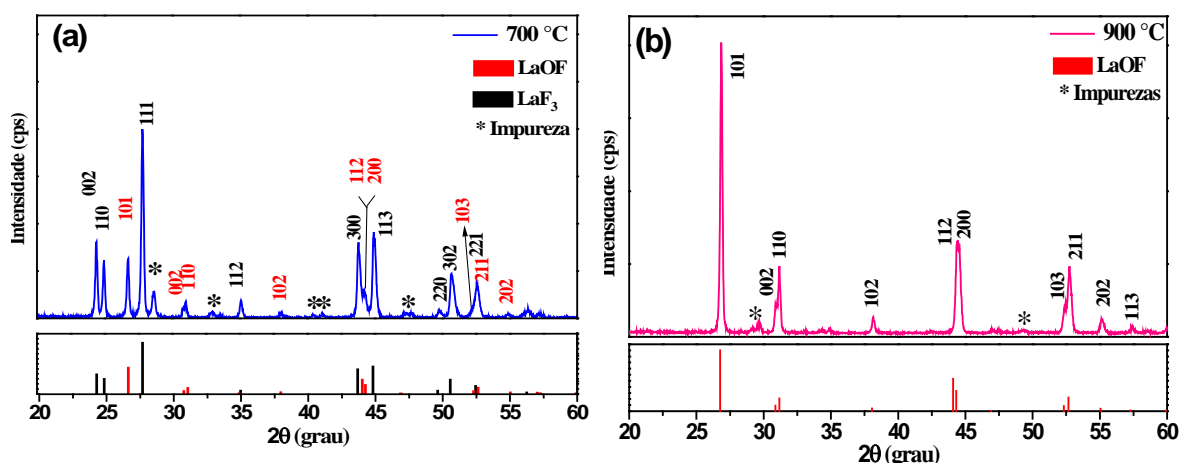


Fonte: AUTORA (2015).

A Figura 4.6 apresenta os difratogramas das amostras de 700 e 900 °C com seus respectivos rótulos detalhados. Na Figura 4.6(a) observa-se que a amostra tratada termicamente a 700 °C a princípio apresenta duas fases sendo a primeira a fase hexagonal do LaF_3 e o surgimento de uma nova fase identificada como óxifluoreto de lantânio (LaOF), a qual tem uma fase tetragonal com grupo espacial $P4/nmm$ [133]. Por outro lado, a amostra tratada a 900 °C, mostrada na Figura 4.6(b), apresentou um difratograma com a fase tetragonal do LaOF . Em ambas amostras tratadas a 700 e 900 °C foram observadas algumas fases secundárias que não são identificadas, e essas estão representadas por um asterisco (*).

A formação de uma nova fase nos indica que tratamentos térmicos elevados conduzem a uma transformação do fluoreto de lantânio (LaF_3) para óxifluoreto de lantânio (LaOF). A obtenção dessas fases foi explicada por Gao *et al.* [135], e também o efeito da oxidação do O_2 no LaF_3 que é observado partir de 700°C [136].

Figura 4.6 – Difratomogramas das nanopartículas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ tratada termicamente a (a) 700°C e (b) 900°C . Em ambos difratogramas mostra-se o padrão de linhas para identificação dos picos. As cores vermelha e azul representam respectivamente as fases hexagonal do LaF_3 e tetragonal do LaOF .



Fonte: AUTORA (2015)

A partir dos difratogramas das amostras também foi possível fazer o refinamento com o método Rietveld usando o Programa FullProf Suite ToolBar. Um modelo estrutural obtido da base de dados é inserido no programa FullProf, para iniciar o ajuste dos parâmetros instrumentais, como deslocamento da amostra com relação ao plano vertical, o *background* e o fator de escala. Seguidamente, refinamos os parâmetros estruturais, tais como, os parâmetros de rede e os parâmetros referentes à função perfil (U, V, W).

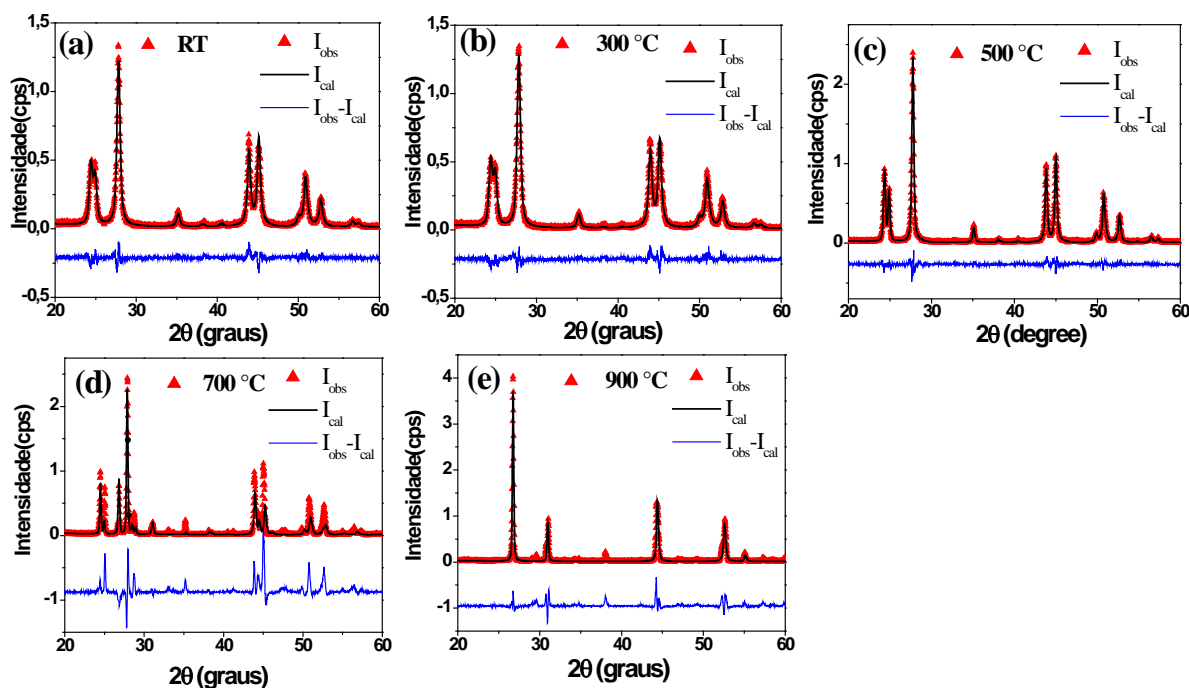
Na Tabela 4.2 estão resumidos os resultados do refinamento pelo método Rietveld para as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ sem (RT) e tratadas termicamente a 300 , 500 , 700 e 900°C . Os difratogramas de raios X calculados e observados, como também a diferença entre os perfis são mostrados na Figura 4.7, onde temos as amostras sem tratamento térmico e também as tratadas termicamente. Na amostra tratada termicamente a 500°C nota-se que tanto os picos observados quanto os calculados são muito parecidos, representando melhor a estrutura do LaF_3 na fase hexagonal. Para a amostra tratada a 700°C obteve-se uma porcentagem de $81,7\%$ e $18,3\%$ para as fases LaF_3 e LaOF , respectivamente.

Tabela 4.2- Resultados do refinamento para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ sem (RT) e tratadas termicamente. R_p é valor estatisticamente esperado para R_{wp} , R_{wp} é o perfil ponderado e S é o fator de confiança do refinamento (em inglês Goodness of fit).

Temperatura (°C)	RT	300	500	700	900	
Grupo espacial	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$P4/nmm$	$P4/nmm$
Simetria estrutural	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal (18,3%)	Tetragonal (81,7%)	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	a = 7,141 b = 7,141 c = 7,289	a = 7,134 b = 7,134 c = 7,295	a = 7,154 b = 7,154 c = 7,312	a = 7,131 b = 7,131 c = 7,268	a = 4,104 b = 4,104 c = 5,839	a = 4,086 b = 4,086 c = 5,829
Volume (Å ³)	321,916	321,573	324,066	320,65	98,334	97,301
Densidade (g/cm ³)	6,266	6,010	6,064	6,925	6,133	6,199
R_p (%)	15	14,6	13,5	61,7	93,1	37,4
R_{wp} (%)	19,4	18,8	18,8	68,2	89,5	45
S	1,29	1,29	1,39	1,11	0,96	1,20

Fonte: AUTORA (2015).

Figura 4.7- Difratomogramas de raios X das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ não (RT) e tratadas termicamente por 3 horas. Curva vermelha: difratograma observado; curva em azul: diferença entre os dados observados (\blacktriangle) e calculados.



Fonte AUTORA (2015).

Com os difratogramas de Raios X também é possível calcular o tamanho médio do cristalito (TMC) aplicando a Equação de Scherrer [30], que é dada por:

$$TMC = \frac{K\lambda}{\sqrt{\beta_m^2 - \beta_{Si}^2} \cos\theta} \quad (4.5)$$

Nesta equação β_m é a largura a meia altura (FWHM) da intensidade de difração da amostra e β_{Si} é o FWHM do equipamento; λ é o comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$ (1,5406 Å), θ é o ângulo de difração e K é uma constante que está relacionada com a forma do cristalito.

Para calcular o tamanho aproximado dos cristalitos das amostras a RT e tratadas termicamente a 300°C, 500°C e 700°C, usamos o pico de difração (111) com orientação hexagonal (LaF_3), resultando nos tamanhos médios de 18, 17, 32 e 42 nm, respectivamente, com $K=0,89$ [137]. Para as amostras tratadas a 700 e 900 °C foi usado o pico de difração (101) com orientação tetragonal ($LaOF$) obtendo-se os tamanhos médios de 45 e 44 nm, respectivamente, com $K=0,94$ [138]. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores dos tamanhos das NPs obtidos pela Equação de Scherrer e pelo MET.

Tabela 4.3 – Grupo espacial, picos de difração, valores de β_c , θ , tamanho médio do cristalito obtidos pela equação de Scherrer (TMC) e por MET (D) das nanopartículas $LaF_3:10Yb/2Ho$ sem tratamento térmico (RT) e tratadas termicamente em, 300, 500, 700 e 900 °C.

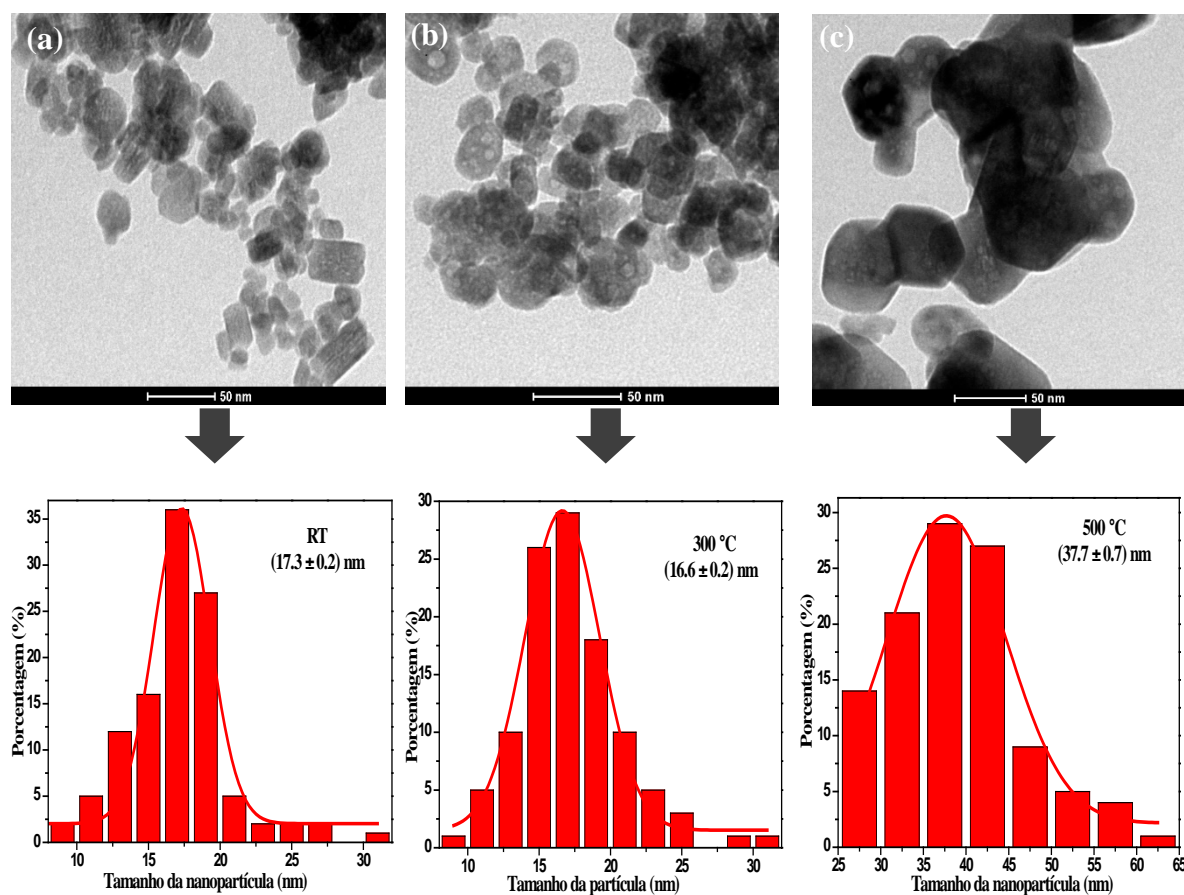
Temperatura (°C)	RT	300	500	700	900	
Grupo espacial	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	P4/nmm	P4/nmm
Pico de difração	(111)	(111)	(111)	(111)	(101)	(101)
Ângulo θ (rad)	0,2426	0,2427	0,2421	0,2335	0,2315	0,2323
β_c (rad)	0,0079	0,0085	0,0044	0,0033	0,0030	0,0032
TMC (nm)	17,42	16,14	31,11	41,28	47,72	45,39
D (nm)	17,3	16,6	37,7	-	-	-

Fonte: AUTORA (2015).

A morfologia das amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ a RT e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C, foi investigada por MET. A Figura 4.8 apresenta as imagens MET como também as análises da distribuição do tamanho das amostras (D) a RT, 300 e 500 °C, onde os diâmetros médios obtidos foram 17,3, 16,6 e 37,7 nm, respectivamente. Note que, esses valores são muito similares aos calculados pela equação de Scherrer, Tabela 4.4.

A imagem MET da amostra tratada a 500 °C apresentou uma forma cristalina hexagonal mais definida que as outras amostras, como poder ser observado na Figura 4.4(c), podendo ser concluído que neste tratamento térmico a 500 °C por 3 horas a matriz LaF_3 apresenta a melhor morfologia.

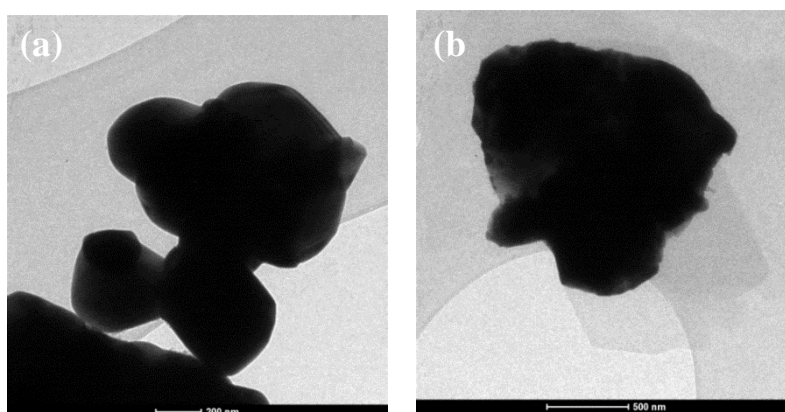
Figura 4.8- Imagens de MET com suas correspondentes distribuições de tamanho das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$, (a) RT e tratadas termicamente a (b) 300°C e (c) 500°C.



Fonte: AUTORA (2015).

Por outro lado, nas amostras tratadas termicamente a 700 e 900 °C não foi possível identificar a forma e o tamanho das NPs, devido ao fato delas terem ficado muito aglomeradas. Na Figura 4.9 apresentamos as imagens destas amostras obtidas por MET, evidenciando a aglomeração das NPs.

Figura 4.9 - Imagens de MET das nanopartículas de LaF₃:10Yb/2Ho tratadas a (a) 700°C e (b) 900°C. Em ambas observamos aglomeração.

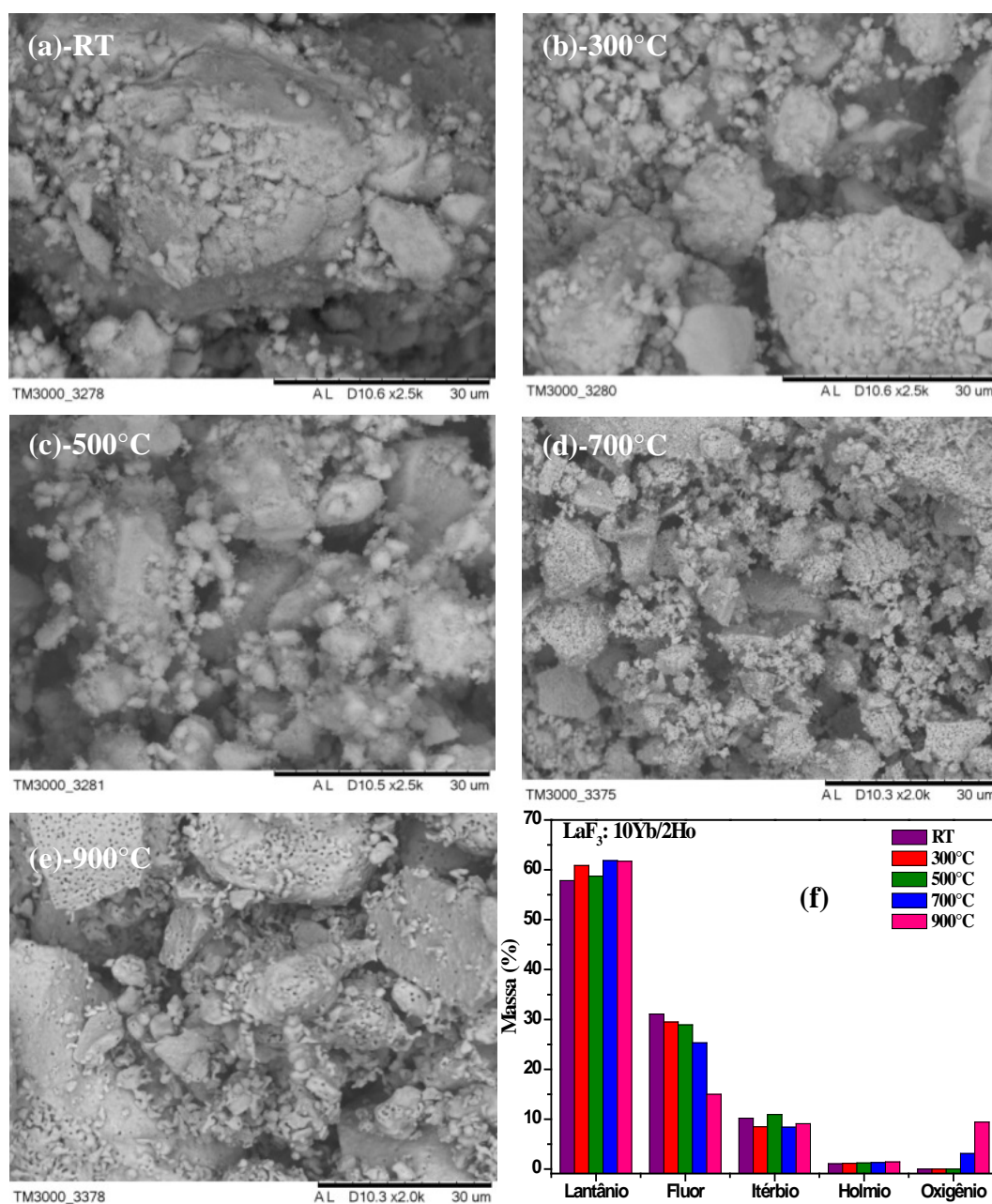


Fonte: AUTORA (2015).

Também é interessante examinar a composição química e a superfície das amostras de LaF₃:10Yb/Ho. Para isso usamos as técnicas de EDX e MEV, respectivamente. Na Figura 4.10 apresentamos imagens de MEV para as NPs de LaF₃:10Yb/2Ho sem (RT) e com tratamento térmico nas diversas temperaturas já mencionadas. Podemos observar que a partir do tratamento térmico a 700 °C, mostrado na Figura 4.10(d), surgem alguns poros distribuídos na superfície, e que na amostra tratada a 900 °C, mostrada na Figura 4.10(e), observa-se um aumento destes agregados que são caracterizados por uma porosidade um pouco mais homogênea.

A informação da composição química foi obtida por EDX, que é apresentado na Figura 4.10(f), para todas as amostras de LaF₃:10Yb/2Ho. Nota-se na análise de EDX um aumento progressivo do oxigênio a custa do flúor nos tratamentos térmicos de 700 e 900 °C. A absorção do oxigênio é devido à exposição destas amostras ao ar. Então o EDX fornece um evidência direta para a entrada de oxigênio nas amostras depois do tratamento térmico com temperatura maior que 500 °C [84].

Figura 4.10 – Imagens de MEV das nanopartículas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ (a) sem (RT) e tratadas termicamente a (b) 300°C , (c) 500°C , (d) 700°C e (e) 900°C . (f) Análise da composição química das amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$



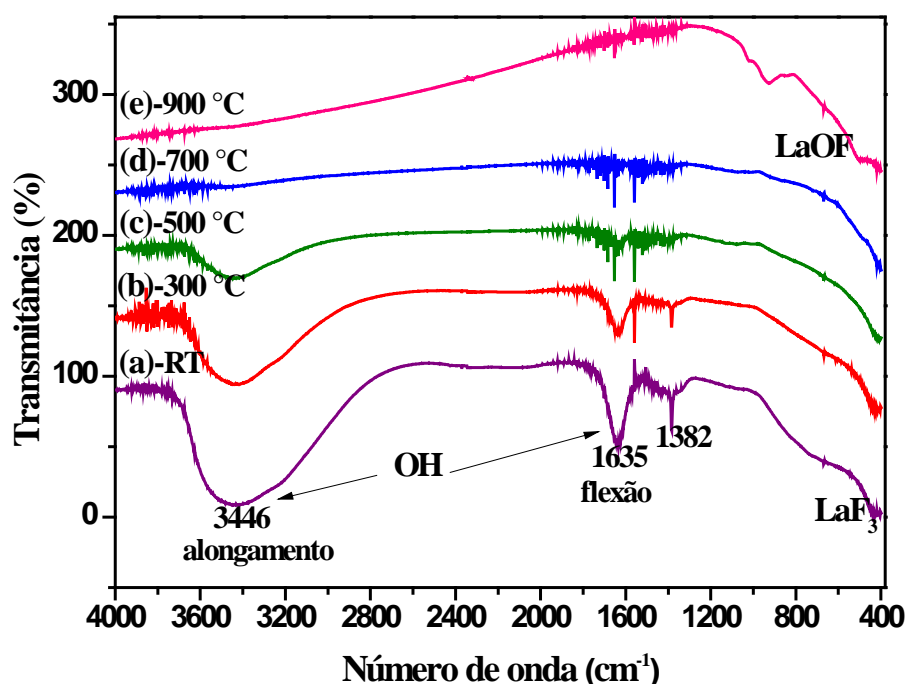
Fonte: AUTORA (2015).

Com as imagens de MEV e a composição química das amostras, podemos concluir que as amostras tratadas termicamente a temperaturas maiores que 500°C sofrem hidrólises por exposição à humidade, levando à liberação do flúor e a formação de compostos óxidos. Consequentemente a liberação do flúor é responsável pela porosidade observada nas imagens nestas amostras. A presença destes poros na superfície da amostra pode afetar as propriedades de emissão dos íons em estudo [77, 78].

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

As NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ foram caracterizadas via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 4.11 apresenta os espectros de FTIR das amostras com e sem tratamento térmico. Os picos em 1382 cm^{-1} são devidos aos radicais NO_3^- que surgem a partir dos precursores de nitratos [78], os quais são mostrados nos espectros da Figura 4.11(a) e (b), estes correspondem às amostras RT e tratada termicamente a 300 °C , respectivamente. Observa-se na Figura 4.11 (a), (b) e (c) uma banda em torno de 3446 cm^{-1} , que é atribuída às vibrações (O-H) de alongamento e flexão. O pico em 1635 cm^{-1} é atribuído às vibrações de flexão da H_2O [137, 139]. Nota-se também que a banda O-H diminui em função do tratamento térmico da amostra. Essa redução de concentração de hidroxilas pode reduzir a taxa de relaxação por multifônons dos estados metaestáveis e conseqüentemente incrementar a intensidade de emissão deles [140]. Portanto, espera-se que as amostras tratadas a 700 °C e 900 °C apresentem maior emissão simplesmente pelo fato das bandas em 3446 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} terem desaparecido, como pode ser observado na Figura 4.11(d) e 4.11(e). O modo vibracional da matriz hospedeira LaF_3 , não foi possível ser observado no espectro FTIR, pois este se encontra na região abaixo de 400 cm^{-1} .

Figura 4.11 – Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ sem e com tratamento térmico.



4.2.3 Espectroscopia Raman

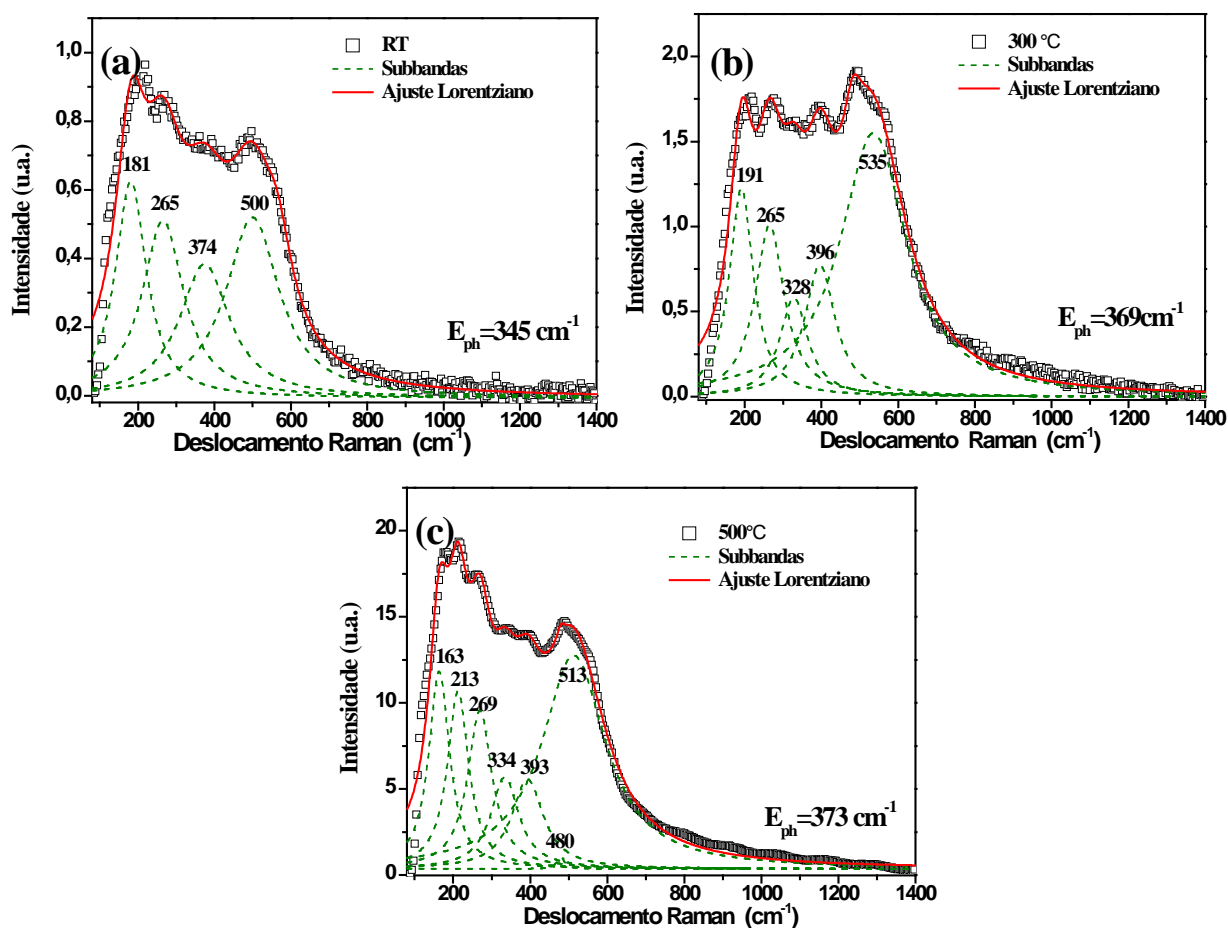
O espectro Raman das amostras LaF₃:10Yb/2Ho são mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13. Esses espectros apresentam somente uma banda com largura de linha muito ampla, e que são diferentes das referências da literatura. Esse resultado é atribuído ao fato das nossas amostras apresentarem um sinal forte de luminescência do íon Ho³⁺, tornando-se impossível detectar os picos da matriz LaF₃ [79, 133, 141].

Fazendo deconvolução com Lorentzianas, as bandas dos espectros Raman se dividem em subpicos, como são mostrados nas Figuras 4.12 e 4.13. Levando em consideração as posições (X_i), a largura a meia altura FWHM (w_i) e as intensidades (A_i) correspondentes aos sub picos das Lorentzianas, a energia de fônon para cada amostra pode ser estimada pela seguinte relação [141]:

$$E_{ph} = \frac{\sum_i X_i w_i A_i}{\sum_i w_i A_i} \quad (4.6)$$

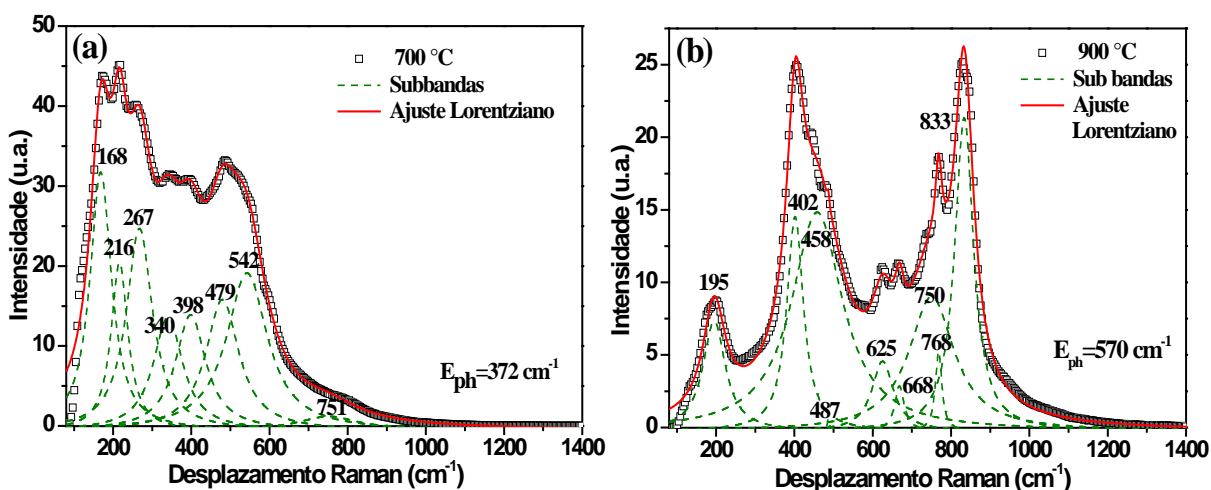
Na Figura 4.12, as amostras RT e tratadas a 300 e 500 °C, apresentam uma energia de fônon de aproximadamente 360 cm⁻¹, e este valor está em concordância com a literatura para a matriz LaF₃ [78]. Também observamos um aumento nas intensidades dos espectros Raman em função do tratamento térmico e a amostra de 500 °C tem a maior intensidade. Por outro lado, a amostra tratada termicamente a 700 °C, mostrado na Figura 4.13 (a), tem uma energia de fônon de 372 cm⁻¹, sendo este valor devido às contribuições das duas fases correspondentes ao LaF₃ e ao LaOF. A Figura 4.13 (b) corresponde à amostra tratada termicamente a 900 °C, a qual apresenta uma energia de fônon de 570 cm⁻¹ e, de fato, na literatura a energia de fônon do LaOF é de aproximadamente 550 cm⁻¹ [85], portanto, em pleno acordo.

Figura 4.12 – Espectros Raman das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ sem (a) e com tratamentos térmicos em (b) 300 e (c) 500 °C, com suas respectivas energias de fônon.



Fonte: AUTORA (2015).

Figura 4.13 – Espectros Raman das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\% \text{Yb}/2\% \text{Ho}$ tratadas termicamente a (a) 700 e (b) 900 °C, com suas respectivas energias de fônons.



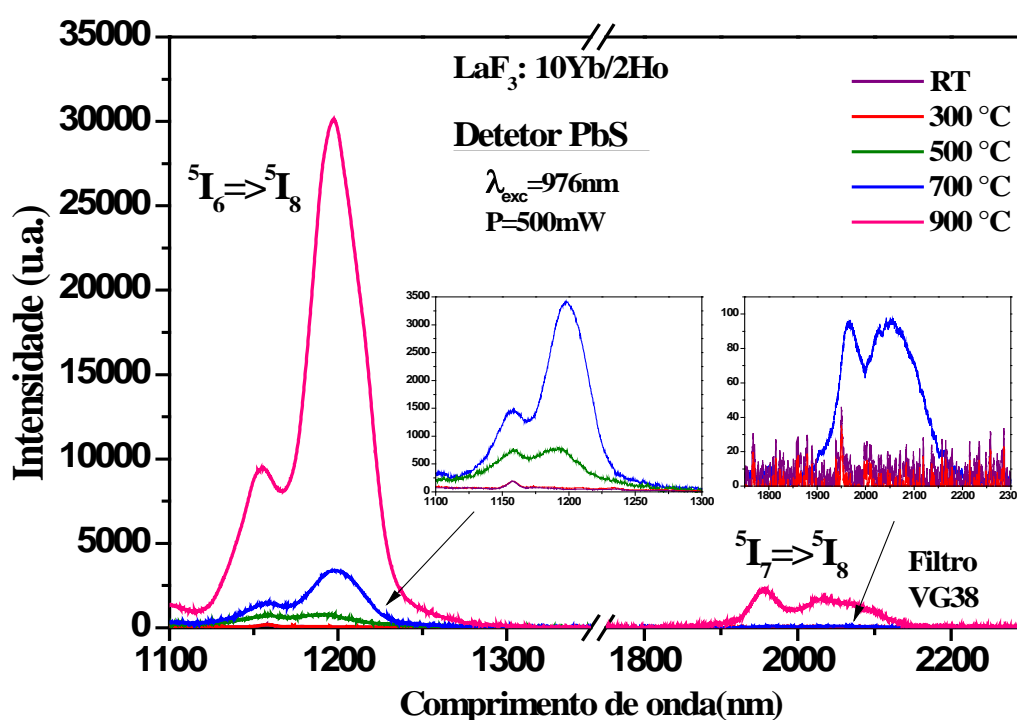
Fonte: AUTORA (2015).

4.2.4 Luminescência

A Figura 4.14 e 4.15 apresentam os espectros de luminescência das NPs $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ e $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C, sob excitação em 976 nm, portanto, excitando o íon Yb^{3+} do estado fundamental $^2F_{7/2}$ ao estado excitado $^2F_{5/2}$, o qual retorna ao estado fundamental transferindo energia para outro íon TR (Ho e Tm). Esse processo pode ocorrer em mais de um passo, gerando, portanto, emissões por conversão ascendente de energia (CAE), a qual é muito comum em sistemas codopados com Yb. No entanto, nosso interesse maior está nas emissões no infravermelho.

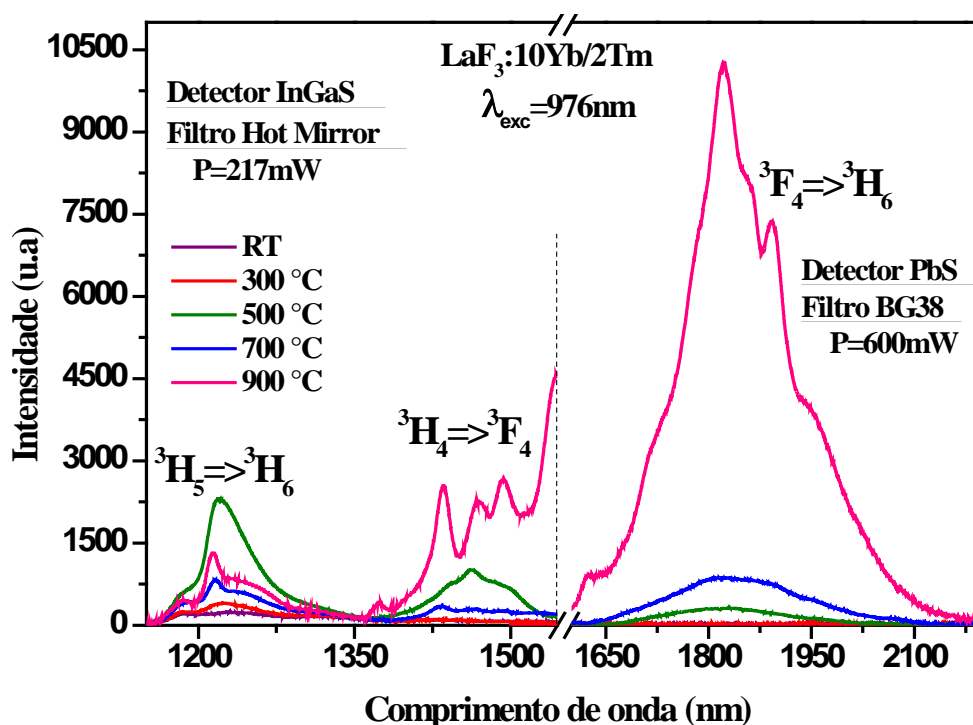
Para as amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$, Figura 4.14, observa-se dois picos em torno de 1,2 e 2,0 μm que correspondem às transições do íon Ho^{3+} : $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ e $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$, respectivamente. As amostras RT e tratada a 300 °C apresentam uma banda de emissão em 1,2 μm não muito bem definida, e a emissão em 2,0 μm não foi observada. Porém, as amostras tratadas termicamente a 500, 700 e 900 °C, mostraram um incremento nas duas emissões ficando mais intensas e definidas com o tratamento térmico.

Figura 4.14 - Espectros de emissão das nanopartículas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ não (RT) e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 °C, sob excitação em 976 nm.



Na Figura 4.15 são apresentados os resultados das amostras de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$. Estas apresentam três picos de emissão em torno de 1,23, 1,45 e 1,8 μm que correspondem às transições ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, respectivamente, do Tm^{3+} . As amostras RT e tratada termicamente a 300 $^\circ\text{C}$ não apresentam emissão em 1,8 μm . Não obstante, a emissão em 1,8 μm foi observada nas de 500, 700 e 900 $^\circ\text{C}$, sendo a tratada em 900 $^\circ\text{C}$ a mais intensa. A banda em torno de 1,23 μm revelou uma dependência crescente com o tratamento térmico até 500 $^\circ\text{C}$, e diminui depois desta temperatura. Para a emissão em torno de 1,45 μm observa-se que a amostra RT e a tratada em 300 $^\circ\text{C}$, as emissões são muito fracas e iguais. Por outro lado, a emissão da amostra de 500 $^\circ\text{C}$ é muito intensa e bem definida, enquanto as emissões das amostras de 700 e 900 $^\circ\text{C}$ apresentam uma diminuição e aumento de emissão nessa banda, respectivamente, em comparação com a amostra de 500 $^\circ\text{C}$, sendo muito larga e não definida.

Figura 4.15 - Espectros de emissão das nanopartículas $\text{LaF}_3:10\%Yb/2\%Tm$ não (RT) e tratadas termicamente a 300, 500, 700 e 900 $^\circ\text{C}$ sob excitação em 976 nm.



Fonte: AUTORA (2015).

Tanto nas NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ quanto nas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ é evidente um incremento das emissões no infravermelho próximo (2,0 e 1,8 μm), quando elas são tratadas termicamente. Parte deste incremento é atribuído à diminuição das bandas O-H com o tratamento térmico, como mostrado na Figura 4.11. Além disso, as amostras tratadas a 700 e 900 °C não apresentam a banda O-H e, portanto, a emissão da amostra tratada em 900 °C é muito maior que da tratada a 700 °C. Ademais foi observado a presença de oxigênio e a diminuição do flúor resultando em uma nova fase (LaOF) e mudança completa na morfologia das amostras tratadas a 900 °C, como é mostrado nas Figuras 4.6 e 4.10. Tal morfologia apresentou poros que, em princípio devem afetar as propriedades luminescentes dos íons favorecendo as emissões [77]. Os defeitos na amostra favorecem a força de interação elétron-fônon, que foi observada por Singh *et al.* [78] quando tratou termicamente o $\text{LaF}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ à temperatura de 1200 °C e evidenciou um incremento na população do nível $^4F_{9/2}$ (emissão vermelha) devido ao aumento nas interações elétron-fônon promoverem a relaxação não radiativa do nível $^4S_{3/2}$ para $^4F_{9/2}$, fato que também foi observado na Dissertação de Mestrado de T. O. Sales [142]. Portanto, o aumento da emissão nas amostras de 900 °C pode ser devido à força adicional de interação elétron-fônon.

4.3 Conclusões do capítulo

As NPs de fluoreto de lantânio (LaF_3) codopadas com os íons Yb-Ho e Yb-Tm foram preparadas estequiometricamente usando o método de coprecipitação. Análise estrutural e espectroscópicas foram realizadas com intuito de se investigar o efeito do tratamento térmico em diferentes temperaturas, principalmente nas emissões no infravermelho médio.

Com os difratogramas foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras estudadas. As amostras sem tratamento térmico (RT) e as tratadas termicamente a 300 e 500 °C, correspondem à fase hexagonal do LaF_3 ; a amostra tratada a 700 °C apresentou duas fases: a cristalina do LaF_3 e a fase tetragonal do LaOF; e a amostra tratada a 900 °C só tinha a fase cristalina do LaOF. Os tamanhos médios das NPs foram calculados sendo 17, 16, 32, 42 e 45 nm para as amostras RT e as tratadas em 300, 500, 700 e 900 °C, respectivamente.

Pelo MET conseguimos observar uma forma hexagonal da amostra tratada a 500 °C; como também o tamanho das NPs que estão de acordo com os valores obtidos com os raios X, onde também foi observada uma aglomeração das NPs a 700 e 900 °C dificultando observar a forma delas e também o tamanho.

A diminuição da banda O-H favoreceu o aumento das emissões das amostras, o que permitiu observar emissões em torno de 1,8 e 2,0 μm dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , respectivamente. Também foi observada a emissão em torno de 1,2 μm do íon Ho^{3+} . As amostras tratadas termicamente a 500 e 900 $^{\circ}\text{C}$ apresentaram energia de fônon de 365 e 570 cm^{-1} , respectivamente.

As amostras tratadas termicamente a temperaturas maiores que 500 $^{\circ}\text{C}$ sofrem uma liberação de flúor ao ser exposta ao ar e, conseqüentemente, uma porosidade na superfície da amostra, o que faz aumentar as emissões dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , devido a estes poros promovem uma força adicional de interação elétron-fônon.

Finalmente, podemos concluir que o tratamento térmico em 500 $^{\circ}\text{C}$ das NPs de fluoreto de lantânio (LaF_3) proporciona as melhores condições estruturais, morfológicas, boa composição química e uma energia de fônon adequada para conseguir um melhoramento nas propriedades luminescentes em torno de 1,8 e 2 μm dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} . No entanto, o surgimento de uma nova fase cristalina, NPs de óxifluoreto de lantânio (LaOF), as quais foram obtidas tratando o LaF_3 em 900 $^{\circ}\text{C}$, apresenta uma maior emissão no infravermelho próximo, merecendo um estudo mais aprofundo.

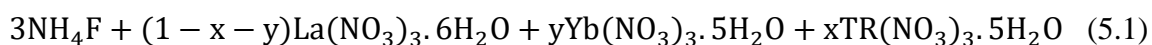
5 EMISSÃO NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS DOPANTES Tm^{3+} e Ho^{3+} EM NANOPARTÍCULAS DE LaF_3 E $LaOF$ CODOPADAS COM Yb/Tm E Yb/Ho

No capítulo 4, concluímos que as NPs de $LaF_3:10Yb/2TR$, ($TR= Ho, Tm$) tratadas termicamente a 500 °C, apresentaram as melhores propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais e ópticas. Além disso, também foi observada uma transformação do fluoreto de lantânio (LaF_3) para o óxifluoreto de lantânio ($LaOF$), quando as amostras foram tratadas termicamente a temperaturas maiores que 500 °C. A partir de agora as amostras tratadas a 500 e 900 °C serão chamadas de LaF_3 e $LaOF$, respectivamente. A fim de lembrar as características destas duas fases estudadas no capítulo 4, vamos apresentar algumas das características mais importantes. Assim, neste capítulo estudaremos as NPs de fluoreto de lântano (LaF_3) e óxifluoreto de lantânio ($LaOF$) codopados com Yb/Ho e Yb/Tm , variando as concentrações dos íons Ho^{3+} e Tm^{3+} , mantendo fixo a concentração do íon Yb^{3+} com o objetivo de investigar o comportamento das emissões no infravermelho próximo, e obter a melhor concentração.

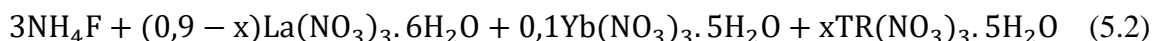
5.1 Parte experimental

5.1.1 Preparação das nanopartículas de LaF_3 codopadas com $10Yb/xHo$ e $10Yb/xTm$

A síntese das NPs de fluoreto de lantânio (LaF_3) foram feitas seguindo a rota de coprecipitação descrita na seção 4.2. Depois da síntese as NPs de LaF_3 com concentrações diferentes foram tratadas termicamente a 500 e 900 °C durante 3 horas, sendo que amostras tratadas a 900 °C foram transformadas em $LaOF$. Sabemos que para fazer as dopagens no LaF_3 , retiraremos uma parte dos nitratos de lantânio para substituí-los por nitratos de TR ($TR=Ho, Tm$), como podemos observar na seguinte equação:



A quantidade de íons de Yb^{3+} foi fixada em 10mol% e, portanto, $y = 0,1$ e o $x=0,5\text{mol}\%$, $1\text{mol}\%$, $2\text{mol}\%$, $3\text{mol}\%$ e $4\text{mol}\%$. Dessa forma, a equação (5.1) se torna:



Obtendo-se como resultado final a seguinte equação,



Na Tabela 5.1 mostramos as porcentagens molares para cada concentração dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , como também o produto final.

Tabela 5.1- Porcentagens molares para a preparação das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{TR}$, (TR=Ho,Tm)

x (mol%)	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	$\text{TR}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}_{(0,9-x)}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_x$
0,5	0,895	0,10	0,005	$\text{La}_{0,895}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_{0,005}$
1,0	0,890	0,10	0,010	$\text{La}_{0,89}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_{0,01}$
2,0	0,880	0,10	0,020	$\text{La}_{0,88}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_{0,02}$
3,0	0,870	0,10	0,030	$\text{La}_{0,87}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_{0,03}$
4,0	0,860	0,10	0,040	$\text{La}_{0,86}\text{F}_3\text{Yb}_{0,1}\text{TR}_{0,04}$

Fonte: AUTORA (2015)..

5.1.2 Caracterização

As NPs foram caracterizadas via espectroscopia de luminescência. As medidas de luminescência foram realizadas usando um Laser de Diodo Thorlabs sintonizado em 976 nm. As emissões foram coletadas usando um monocromador McPherson modelo 207; o sinal foi detectado por um fotodetector (PBS, InGaAs, Fotomultiplicadora) em combinação com um amplificador Lock-in SR530 (Stanford Research Systems) e um microcomputador para a aquisição dos dados. As especificações dos detectores como a montagem experimental foram apresentadas na Seção 4.2. Na Tabela 5.2 mostramos os intervalos, detectores e filtros usados para obter as emissões das NPs de $\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{TR}$ e $\text{LaOF}:\text{Yb}/\text{TR}$, (TR=Ho,Tm).

Tabela 5.2 –Intervalos espectrais, detectores e filtros utilizados para obter os espectros de emissão das nanopartículas $\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{TR}$ e $\text{LaOF}:\text{Yb}/\text{TR}$, ($\text{TR}=\text{Ho},\text{Tm}$).

Nanopartículas	Intervalo (nm)	Detectores			Filtros	
		Fotomultiplificadora	InGas	PBS	BG38	Hot Mirror
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Ho}$	550 - 800	X				
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$	300 - 500	X			X	
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$	500 - 900	X				
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Ho}$	1050 - 2300			X	X	
$\text{LaOF}:\text{Yb}/\text{Ho}$	1050 - 2300			X	X	
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$	1150 - 1550		X			X
$\text{LaOF}:\text{Yb}/\text{Tm}$	1150 - 1550		X			X
$\text{LaF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$	1600 - 2200			X	X	
$\text{LaOF}:\text{Yb}/\text{Tm}$	1600 - 2200			X	X	

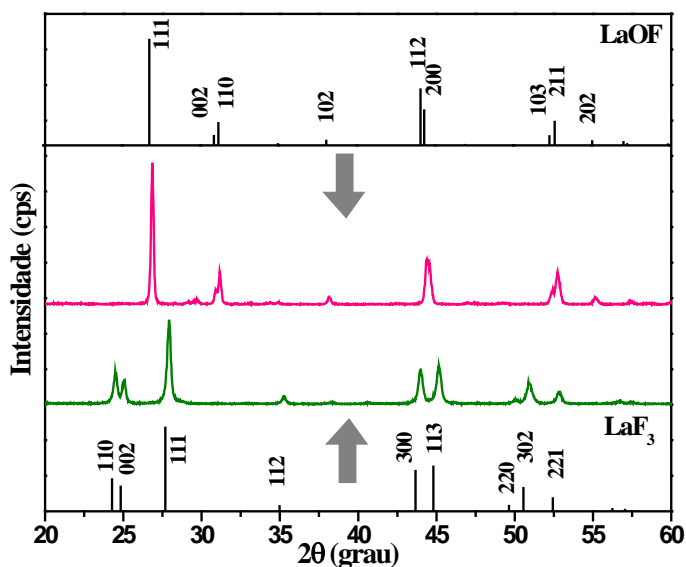
Fonte: AUTORA (2015).

5.2 Resultados e Discussões

5.2.1 Comparação da estrutura, composição química e FTIR das nanopartículas de LaF_3 e LaOF

Na Figura 5.1 apresentamos os difratogramas de raios X das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ e $\text{LaOF}:10\text{Yb}/2\text{Ho}$, os quais apresentam uma simetria hexagonal (grupo $P\bar{3}c1$) e tetragonal (grupo $P4/nmm$), respectivamente. O tamanho médio do cristalito (TMC), volume e densidades são mostrados na Tabela 5.3.

Figura 5.1- Difratogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ e $\text{LaOF}:10\text{Yb}/2\text{Ho}$, com seus respectivos padrões de linhas do LaF_3 e LaOF .



Fonte: AUTORA (2015).

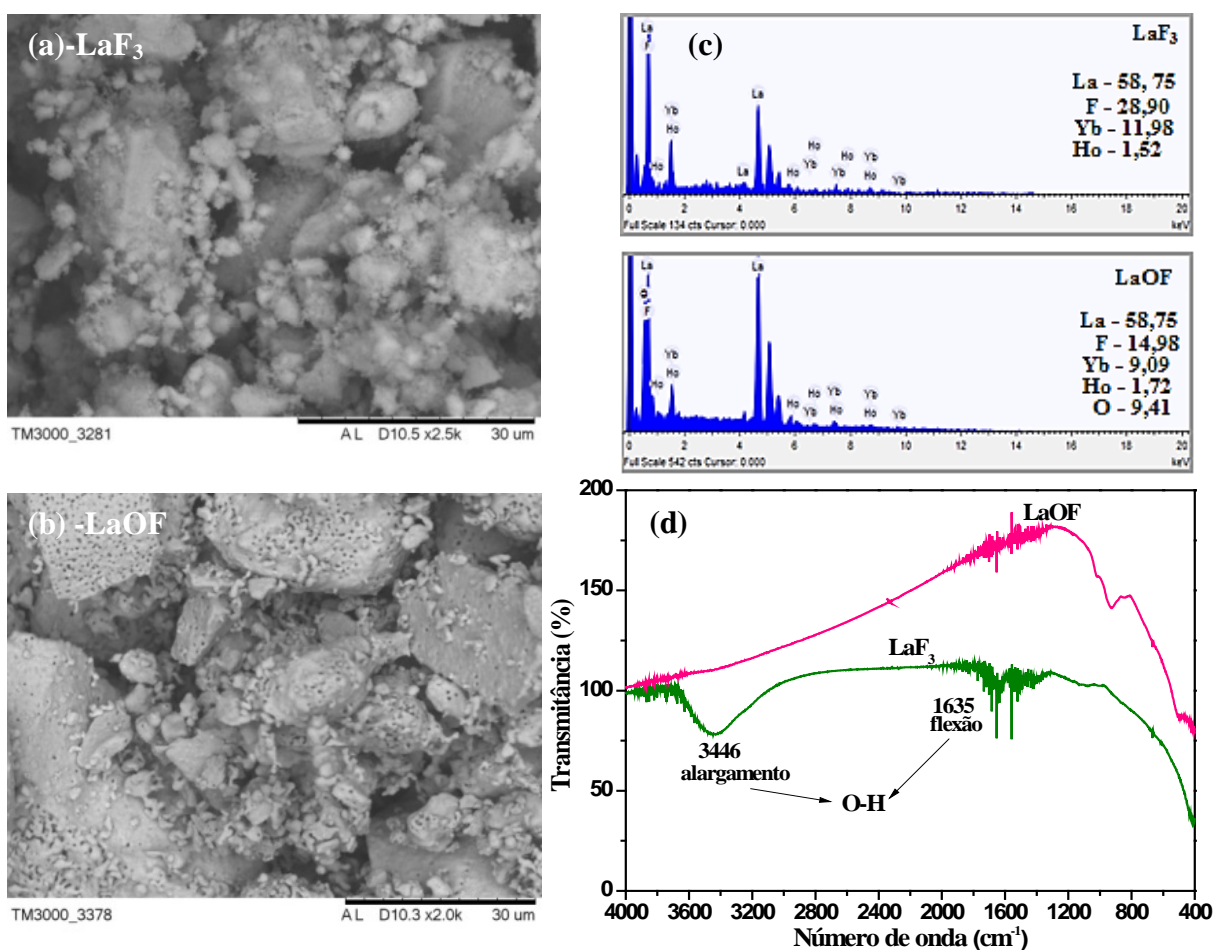
Tabela 5.3 - Tamanho médio do cristalito (TMC), volume e densidades para as nanopartículas de LaF_3 e LaOF co-dopados com $10\text{Yb}/2\text{Ho}$.

	Volume (\AA)	Densidade (g/cm^3)	Pico de difração	TMC (nm)
LaF_3	324,1	6,1	(111)	31,1
LaOF	97,3	6,2	(101)	45,4

Fonte: AUTORA (2015).

Um estudo da composição química das NPs foi feito e como se esperava os LaOF apresentaram oxigênio. No entanto, a quantidade de flúor é ainda maior que a de oxigênio, e isso é uma característica da simetria tetragonal do LaOF [85], Figura 5.2(c). Na Figura 5.2(b) observamos a presença de poros no LaOF em comparação com o LaF₃, Figura 5.2(a), os quais podem ser os responsáveis pelas maiores emissões fluorescentes deste em comparação com as do LaF₃, como apresentado no capítulo anterior [77]. Os espectros de FTIR são mostrados na Figura 5.2(d), onde a banda do O-H, embora pequena, está presente nas NPs de LaF₃ e não aparecem nas NPs de LaOF. Consequentemente a LaOF devem apresentar maiores emissões que as LaF₃, como já demonstrado.

Figura 5.2 - Imagens MEV das nanopartículas (a) LaF₃ e (b) LaOF co-dopadas com 10 mol% de Yb e 2mol% de Ho. (c) Análise da composição química e (d) Espectro de FTIR dessas nanopartículas.



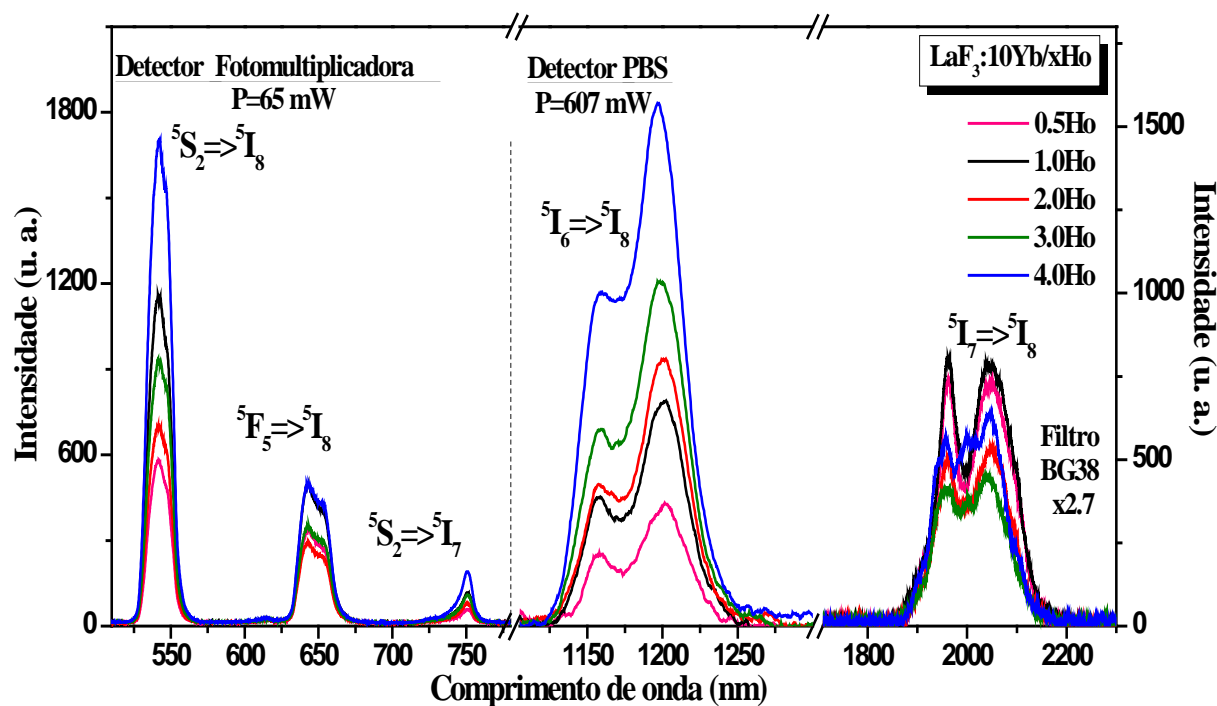
Fonte: AUTORA (2015).

5.2.2 Dependência das emissões no visível e infravermelho próximo com a concentração de íons de Ho^{3+} nas nanopartículas de LaF_3 e LaOF .

Na Figura 5.3 mostramos os espectros de emissão desde o visível até o infravermelho próximo das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Ho}$ sob excitação em 976 nm. As emissões no intervalo de 500 a 800 nm foram obtidas com potência de excitação de ~65 mW. As emissões no intervalo de 1050 a 2300 nm foram feitas com potência de excitação de ~ 607 mW.

Na região do visível são observadas três bandas: a emissão verde localizado em 542 nm devido à transição ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$, e as outras duas emissões no vermelho, exatamente em 643 e 751 nm, que são assinadas às transições ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ e ${}^5F_4 + {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$. Na região do infravermelho próximo são observadas duas bandas de emissão que são atribuídas às transições ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ e ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, em torno de 1,19 e 2,05 μm , respectivamente. Observa-se que todas as bandas mantêm a mesma estrutura ao variar a concentração do íon Ho^{3+} , exceto a emissão em torno de 2 μm , a qual a partir de 3mol% sua forma muda, mas sendo ainda típica do Ho^{3+} .

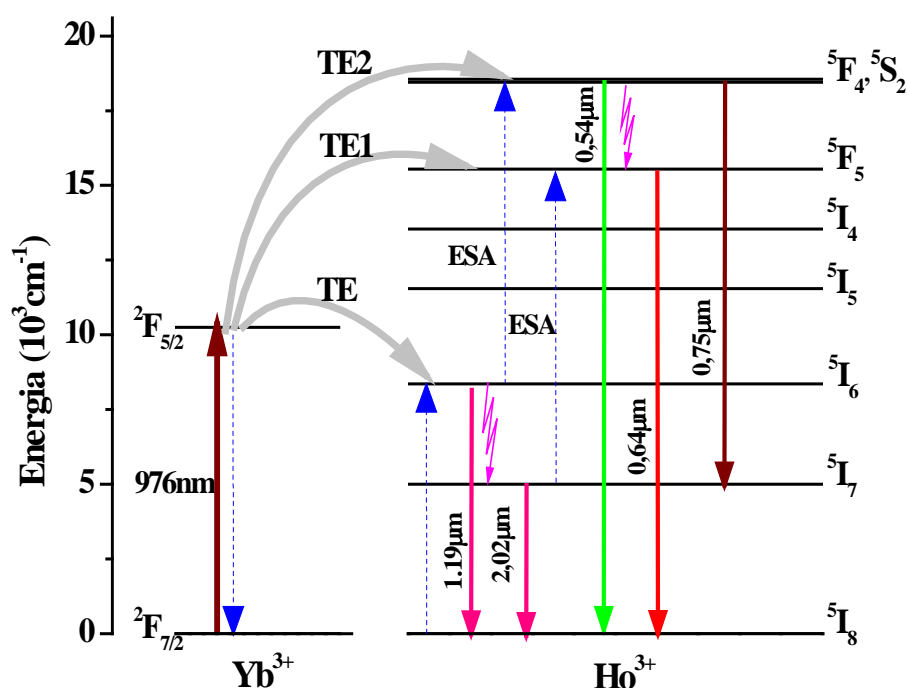
Figura 5.3 – Espectros de emissão do visível até o infravermelho próximo das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Ho}$, sob excitação em 976 nm, para várias concentrações de Ho^{3+} . As potências de excitação são indicadas nos gráficos para cada região, assim como o detector e filtro usados.



Fonte: AUTORA (2015).

Com ajuda de dados da literatura [62, 143] foi possível levantar o diagrama de níveis de energia, o qual é mostrado na Figura 5.4. Nesta figura, observam-se os possíveis mecanismos de transferência de energia (TE) e as prováveis emissões. Um processo CAE é iniciado levando íons de Yb^{3+} do estado fundamental $^2F_{7/2}$ ao estado excitado $^2F_{5/2}$, seguindo por vários passos de TE excitando o nível intermediário 5I_6 e outros estados mais elevados do íon Ho^{3+} . Uma vez que o estado 5I_6 do Ho^{3+} está populado, a partir dele se gera a emissão do infravermelho próximo em torno de $1,19 \mu\text{m}$ por meio da transição $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$. Por meio de uma segunda TE (TE2), a partir do nível 5I_6 , os estados 5S_2 e 5F_4 do Ho^{3+} são excitados. Esses estados também podem ser populados via absorção de estado excitado (ESA) no comprimento de onda de excitação. A partir desses níveis superiores se tem as emissões em $542, 643$ e 751 nm . Do nível 5I_6 pode ocorrer relaxação por multifônons para o estado 5I_7 , de onde ocorre decaimento radiativo para o estado 5I_8 com emissões em $\sim 2,0 \mu\text{m}$. Estando esse nível 5I_7 populado, o Yb^{3+} pode transferir energia (TE1) para o Ho^{3+} populando o nível 5F_5 que emite em 643 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$). Outra forma de populado o nível 5F_5 é por meio de ESA a partir do nível 5I_7 .

Figura 5.4 – Diagrama simplificado de níveis de energia das nanopartículas codopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e os processos de população sob excitação em 976 nm .

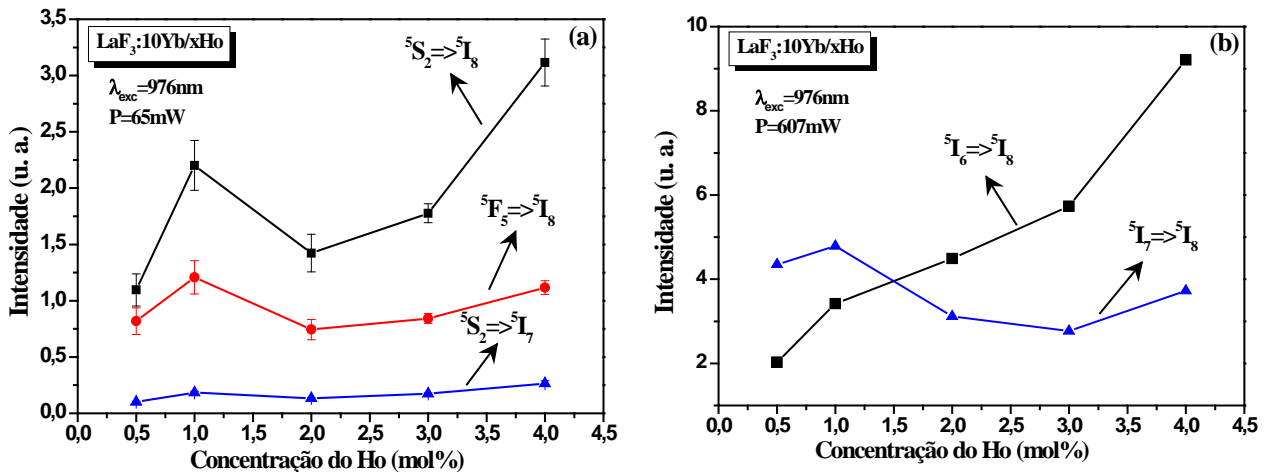


Fonte: AUTORA (2015).

As intensidades integradas das emissões associadas às diferentes transições luminescentes em função da concentração de Ho^{3+} são mostradas na Figura 5.5. Com o incremento de íons de Ho^{3+} é observado um aumento das emissões em 542 nm ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$), 643 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$) e 751 nm ($^5S_2 \rightarrow ^5I_8$), como mostrado na Figura 5.5(a), porém, para a concentração de 1 mol% de Ho^{3+} , o comportamento das intensidades de emissão dessas bandas fica um pouco fora do padrão. Também é observado que a melhor concentração é a de 4 mol% de Ho^{3+} para obter uma maior intensidade nas emissões no intervalo de 500 a 800 nm.

Por outro lado a emissão em $1,19 \mu\text{m}$ ($^5I_6 \rightarrow ^5I_8$), Figura 5.5(b), aumenta com a concentração de Ho^{3+} , sendo a de 4,0 mol% a mais intensa nas concentrações em estudo, enquanto a emissão em $2,05 \mu\text{m}$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) tem um leve incremento até 1,0 mol% e depois decresce gradualmente. A diminuição desta emissão a partir de 2,0 mol% pode ser devido à migração de energia com uma provável transferência de energia para alguma impureza presente no material, já que a diferença de energia desse nível emissor para o estado fundamental exige muitos fônons para ocorrer um relaxamento multifonônico.

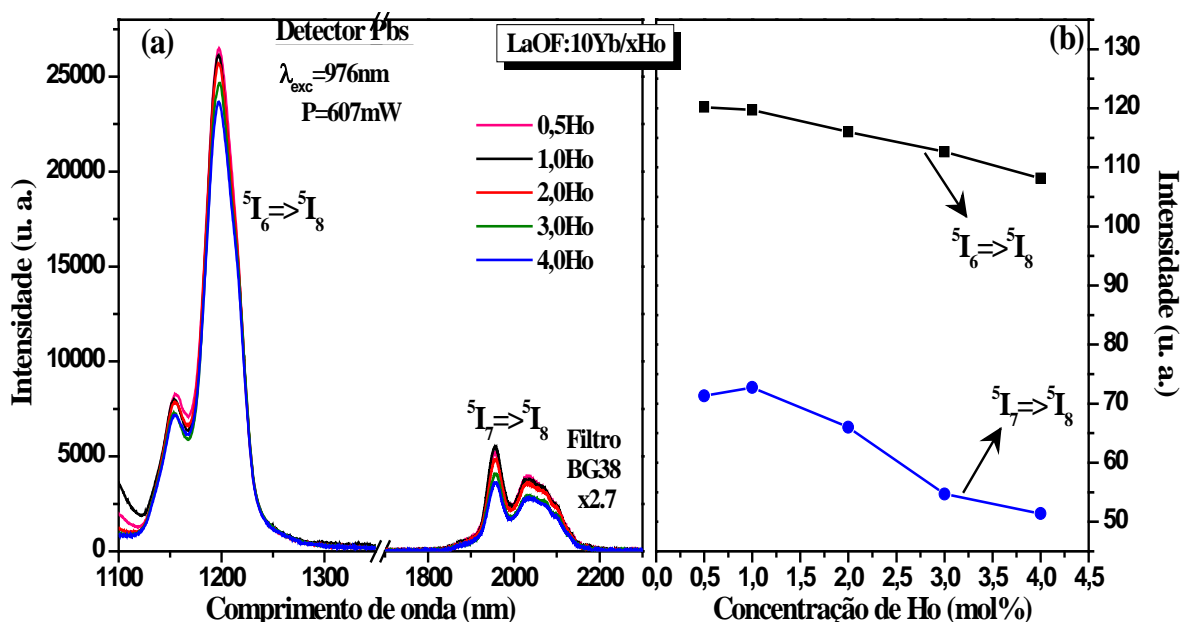
Figura 5.5 – Intensidades integradas das emissões no (a) visível e (b) infravermelho próximo em função da concentração de Ho^{3+} das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Ho}$.



Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 5.6(a) são apresentados os espectros de emissão no infravermelho próximo das NPs de LaOF:10Yb/xHo sob excitação em 976 nm. Duas bandas de emissão do Ho^{3+} em 1197nm e 1955nm, correspondentes às transições ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ e ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, respectivamente, foram observadas. Observa-se que todas as bandas mantêm a mesma estrutura ao variar a concentração de Ho^{3+} . Na Figura 5.6(b) são mostradas as dependências das áreas integradas dessas duas emissões com a concentração de Ho^{3+} . Um comportamento totalmente diferente daquele observado para as amostras de LaF_3 é visto. No caso dos LaOF, quando a concentração de Ho^{3+} aumenta, as áreas integradas diminuem monotonamente em toda a faixa de concentração estudada, somente um leve aumento, mas dentro do erro, foi observado na emissão em 2,05 μm para a concentração de 1,0 mol% de Ho^{3+} . Esse comportamento diferente dessas amostras LaOF para o LaF_3 deve ser atribuído a maior energia de fônons e presença de oxigênio na matriz LaOF que devem favorecer o processo final de transferência de energia entre íons de Ho^{3+} .

Figura 5.6 – (a) Espectros de emissão do infravermelho próximo com excitação em 976 nm, das nanopartículas de LaOF:10Yb/xHo. (b) Intensidades integradas das emissões das nanopartículas de LaOF:10Yb/xHo em função da concentração de íons de Ho^{3+} .

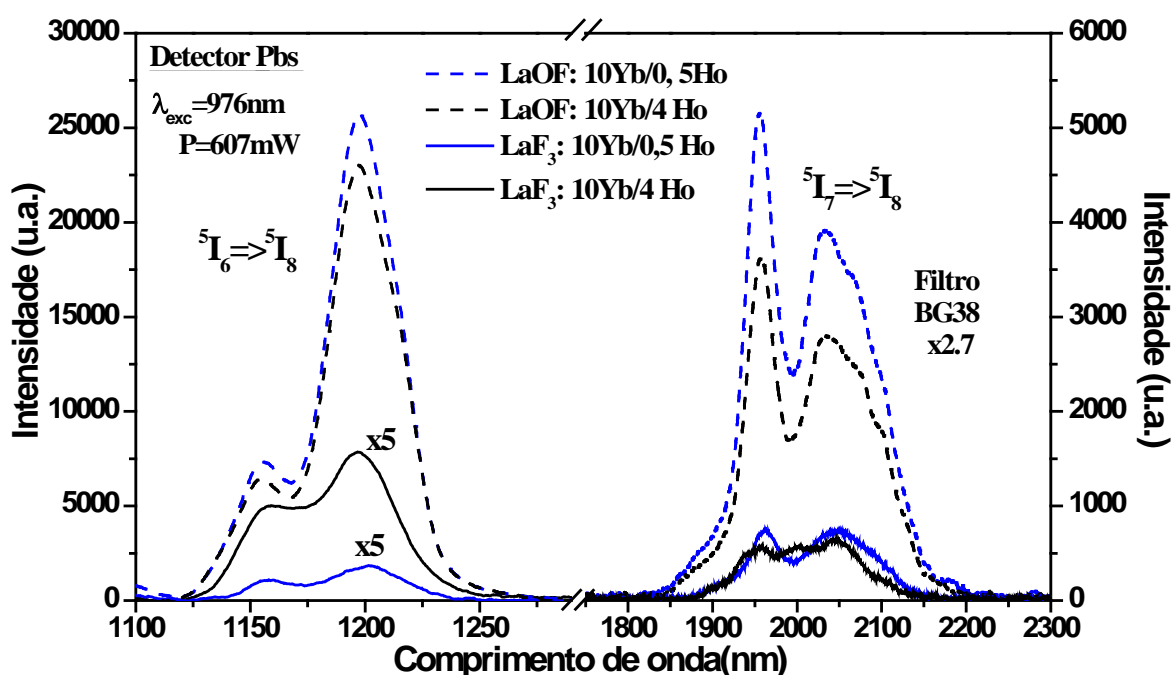


Fonte: AUTORA (2015).

Para uma comparação mais pontual das emissões no infravermelho próximo no intervalo de 1100 a 2300 nm das NPs de LaF_3 e LaOF codopadas com 10Yb/xHo, foram escolhidas duas concentrações, a de 0,5 e a de 4,0 mol% de íons de Ho^{3+} , (resultado mostrado na Figura 5.7). Observamos que as intensidades dos picos de emissão do LaF_3 são menores

que para o LaOF. Também foi observado que as bandas no LaOF parecem um pouco alargadas. A intensidade maior das emissões para a matriz LaOF pode ser atribuída ao tamanho maior dos cristalitos formados, sendo no mínimo dez vezes aqueles do LaF₃. Esse tamanho maior dos cristalitos favorece o comprimento de interação da radiação incidente com o material sob estudo, fazendo com que mais íons sejam excitados e, portanto, aumentando a emissão.

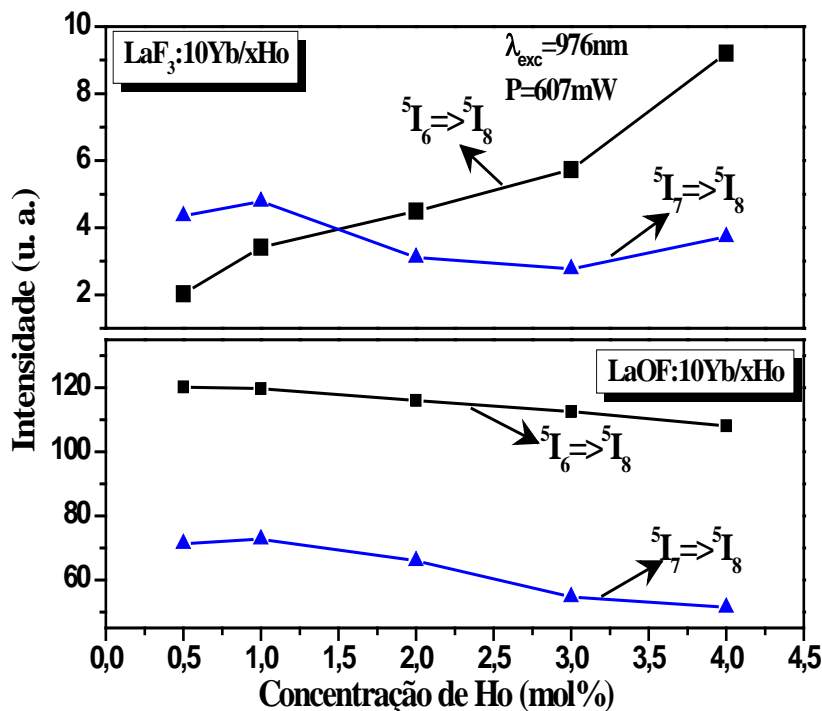
Figura 5.7 – Comparação dos espectros de emissão do LaF₃ e LaOF codopadas com 10Yb/ 0,5Ho e com 10Yb/4Ho. As linhas traçadas e solidas são do LaOF e LaF₃, respectivamente.



Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 5.8 apresentamos o comportamento das intensidades integradas das emissões do LaF₃ e LaOF com a concentração de íons de Ho³⁺. As linhas preta e azul representam o comportamento das emissões em ~1,2 μm ($^5I_6 \rightarrow ^5I_8$) e ~2,0 μm ($^5I_7 \rightarrow ^5I_8$) em função da concentração de Ho³⁺, respectivamente. A emissão em ~2,0 μm tanto para a matriz LaF₃ quanto para a LaOF, decresce com o aumento da concentração, enquanto a emissão em ~1,2 μm apresenta um comportamento diferente, ou seja, enquanto ela somente aumenta para o LaF₃, para o LaOF ela só diminui em todo intervalo de concentração. Isso significa que os processos de TE são diferentes nas duas matrizes.

Figura 5.8 – Comparação do comportamento da intensidade integrada das emissões nas nanopartículas LaF₃ e LaOF com a concentração de íons de Ho³⁺.

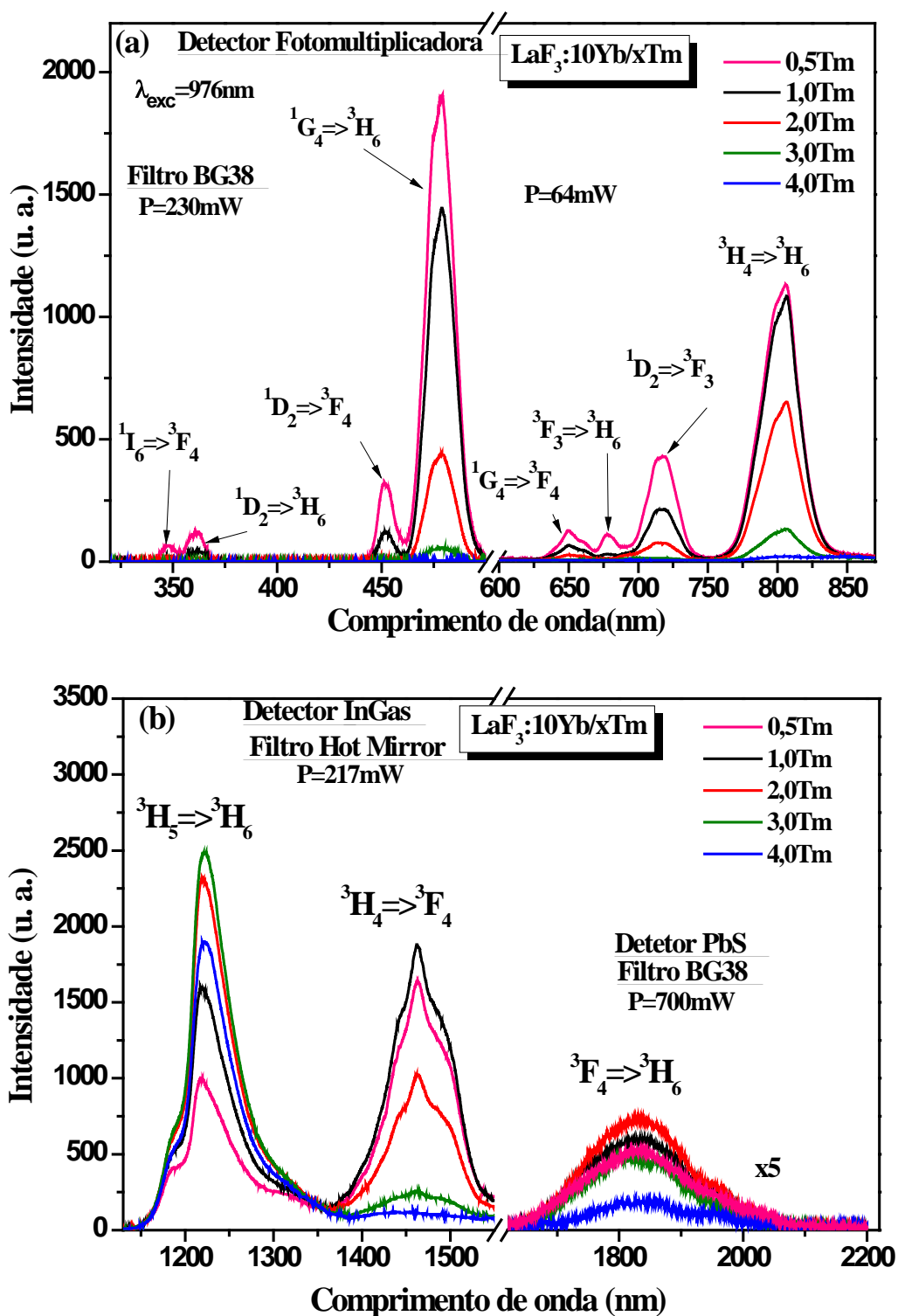


Fonte: AUTORA (2015).

5.2.3 Dependência das emissões no visível e infravermelho próximo com a concentração de íons de Tm³⁺ nas nanopartículas de LaF₃ e LaOF

Os espectros de emissão das NPs de LaF₃:10Yb/xTm foram medidos desde o ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo e são apresentados na Figura 5.9 com excitação em 976 nm. As emissões no intervalo de 300 a 900 nm e de 1150 a 2200 nm são apresentados nas Figuras 5.9(a) e 5.9(b), respectivamente. Na região do ultravioleta há duas emissões localizadas em 348 e 361 nm que são correspondentes às transições $^5I_6 \rightarrow ^3F_4$ e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, respectivamente. Na região visível, duas linhas azuis dominantes centradas em 451 e 478 nm são observadas, as quais correspondem respectivamente às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. Três emissões vermelhas são observadas nos picos de 650, 678 e 717 nm, as quais vêm das transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$ e $^1D_2 \rightarrow ^3F_3$, respectivamente. Por último na região do infravermelho próximo (750 - 2200 nm) são observadas quatro bandas de emissão correspondentes às transições $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ em torno de 805, 1222, 1462 e 1826 nm, respectivamente.

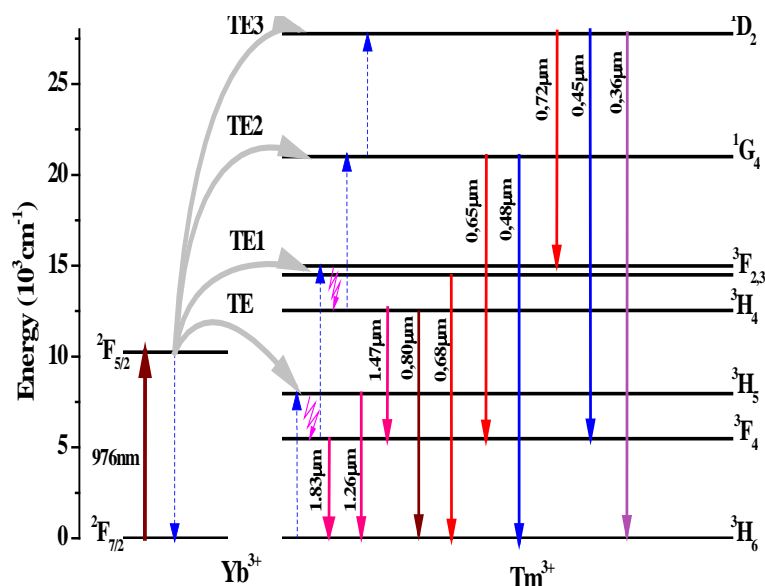
Figura 5.9 - Espectros de emissão do ultravioleta até o infravermelho próximo com excitação em 976 nm, das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Tm}$, tratadas termicamente a 500°C .



Fonte: AUTORA (2015).

O diagrama de nível de energia e os possíveis mecanismos de CAE são apresentados na Figura 5.10 [61, 144, 145]. Os íons de Tm^{3+} podem absorver a radiação da excitação em 976 nm, mas ela é muito ineficiente, gerando emissões muito fracas. No entanto, com a presença do sensibilizador Yb^{3+} as emissões se tornam muito eficiente. O íon Yb^{3+} é excitado com 976 nm do seu estado fundamental $^2F_{7/2}$ para o estado excitado $^2F_{5/2}$. Os íons de Tm^{3+} são excitados do estado fundamental 3H_6 para o estado excitado 3H_5 por uma primeira TE do íon de Yb^{3+} , e diretamente a transição $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ acontece gerando a emissão em 1260 nm. Alguns íons do estado 3H_5 relaxam via multifônons ao estado intermediário 3F_4 de onde alguns processos ocorrem inclusive decaimento para o estado fundamental com emissão em 1830 nm. Estando o estado 3F_4 excitado, uma nova TE (TE1) ocorre levando a popular os estados $^3F_{2,3}$ do Tm, de onde se tem a emissão em 650 nm ($^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$). Estando os níveis $^3F_{2,3}$ excitados, relaxação por multifônons pode levar a popular o estado intermediário 3H_4 , de onde se tem às transições $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, com emissões em 800 e 1200 nm. Uma terceira TE acontece promovendo íons do estado 3H_4 ao estado 1G_4 . Deste nível as transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (650 nm) e $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (480 nm) são obtidas. Finalmente o estado 1D_2 pode ser populado por uma quarta TE (TE3) do Yb^{3+} para o Tm^{3+} e deste gera-se as emissões no UV mediante as transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (450 nm) e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ (360 nm).

Figura 5. 10 - Diagrama simplificado de níveis de energia do sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, mostrando os processos de população sob excitação em 976 nm.

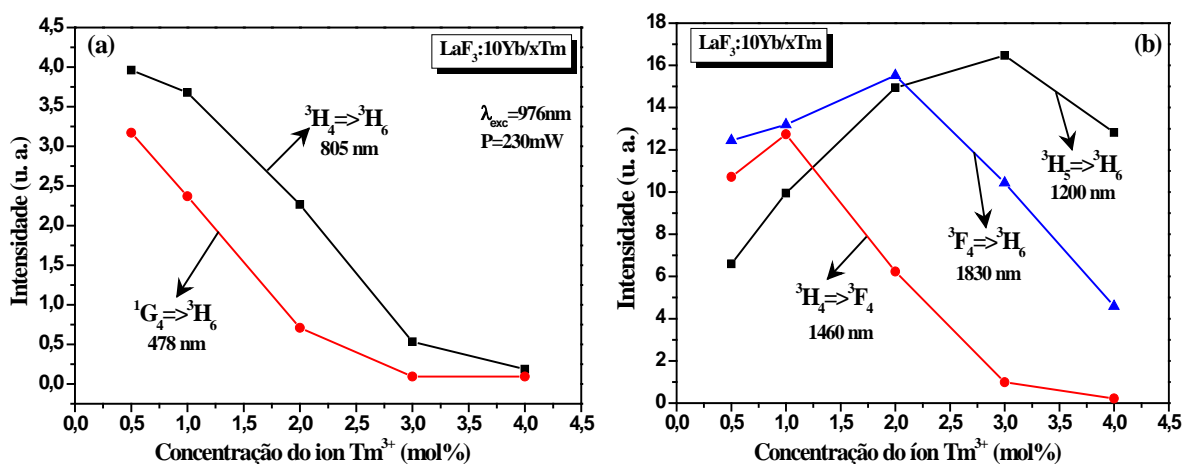


Fonte: AUTORA (2015).

A Figura 5.11(a) apresenta o comportamento das emissões com a concentração de Tm^{3+} . As emissões em 478 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) e em 805 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3H_6$) apresentaram apenas diminuição com a concentração de Tm^{3+} . Em alguns trabalhos da literatura são reportados que a concentração ótima para ter maior eficiência do processo de CAE na região visível não deve ser maior que 1,0 mol% de íons de Tm^{3+} [13, 144]. Portanto, podemos concluir das Figuras 5.9 e 5.11, que no intervalo de 300 até 900 nm a melhor amostra para gerar CAE é a dopada com 0,5 mol% de íons de Tm^{3+} , o que está de acordo com a literatura.

A Figura 5.11(b) apresenta o comportamento das emissões do Tm^{3+} no infravermelho próximo. A linha preta representa a emissão em 1230 nm ($^3H_5 \rightarrow ^3H_6$) na qual se observa um aumento com a concentração de Tm^{3+} até 3,0 mol% e somente no final, ou seja, para a maior concentração de Tm, ela reduz. A linha vermelha mostra o comportamento da emissão em 1460 nm ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$) que simplesmente decresce com o aumento da concentração depois de 1,0 mol%. Por outro lado, a linha azul representa a emissão em 1830 nm ($^3F_4 \rightarrow ^3H_6$), que inicialmente tem um leve aumento até 2,0 mol% e depois decresce com o aumento da concentração. Portanto, podemos dizer que na região do infravermelho próximo as concentrações apropriadas para se ter emissões eficientes depende de qual emissão se deseja observar. Isto ocorre devido ao surgimento de vários processos de TE com o aumento da concentração de íons. Por exemplo, a redução da emissão em 1470 nm com a concentração de Tm^{3+} é atribuída ao processo de relaxação cruzada de $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$: $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$, favorecendo diretamente a emissão em 1230 nm e indiretamente (devido ao decaimento por multifônons do nível 3H_5 para o 3F_4) a emissão em 1800 nm [61].

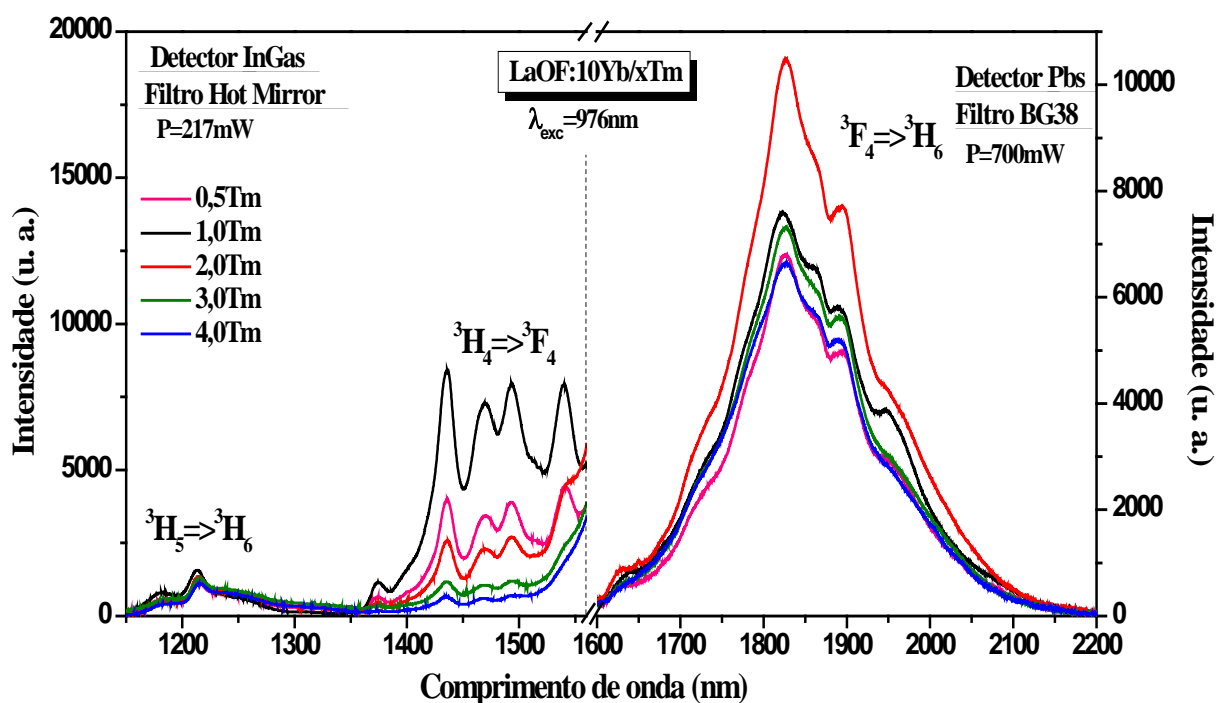
Figura 5.11 - Intensidades integradas das emissões no (a) visível e (b) infravermelho próximo das nanopartículas de LaF_3 com a concentração de íons de Tm^{3+} .



Os espectros de emissão no infravermelho próximo das NPs LaOF:10Yb/xTm sob excitação em 976 nm, são mostrados na Figura 5.12. Os espectros, assim como outros já mostrados, foram divididos em duas partes porque precisávamos de filtros específicos para evitar interferências de ordens superiores de grade de difração. Eles também foram obtidos com potências diferentes nas duas regiões porque a detecção do sinal exigia mais ou menos potência.

Foram observadas três bandas de emissão do Tm^{3+} , em torno de 1,2, 1,5 e 1,8 μm , correspondentes às transições $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$, $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente. Também podemos observar que a estrutura da banda em torno de 1,5 μm é desdobrada em vários picos. A emissão em torno de 1,2 μm é bem pequena comparada à emissão em torno de 1,5 μm . Já a emissão em 1,8 μm é bem intensa e definida.

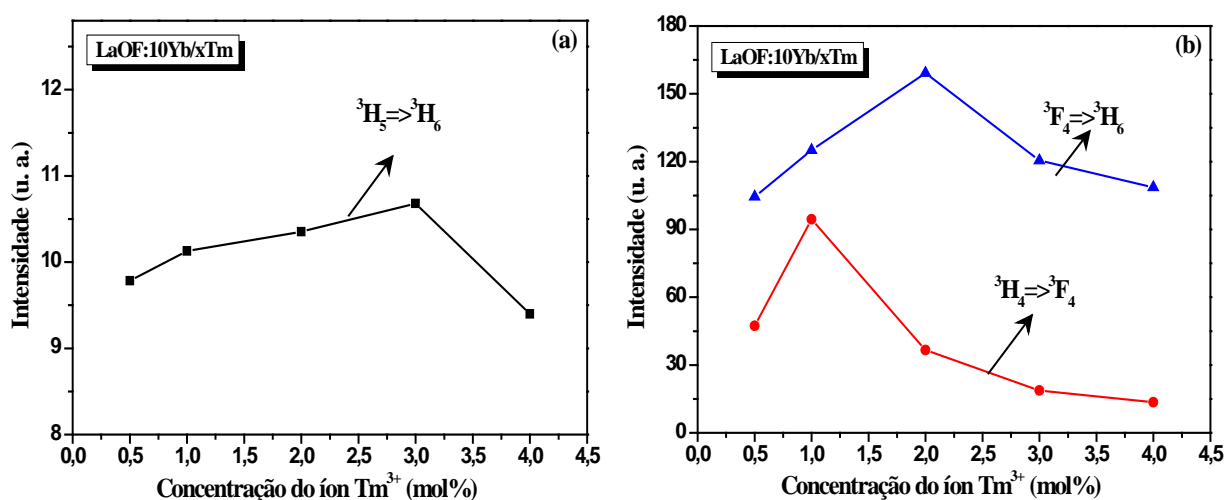
Figura 5.12 - Espectros de emissão no infravermelho próximo, com excitação em 976 nm, das nanopartículas de LaOF: 10Yb/xTm.



Fonte: AUTORA (2015).

As intensidades de emissão foram integradas e os resultados são mostrados na Figura 5.13. Como se pode ver na Figura 5.13(a), a emissão em $\sim 1,2\ \mu\text{m}$ (${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$) aumenta com a concentração de íons de Tm^{3+} até 3,0 mol% e depois reduz fortemente. Já o comportamento das emissões em $\sim 1,5$ e $\sim 1,8\ \mu\text{m}$ com a concentração de Tm^{3+} são mostrados na Figura 5.13(b). A banda em $\sim 1,5\ \mu\text{m}$ apresentou um crescimento rápido até 1,0 mol% de Tm^{3+} e depois uma diminuição acentuada. No entanto, a banda em $\sim 1,8\ \mu\text{m}$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) aumenta até a concentração de Tm^{3+} de 2,0 mol% e depois dessa só diminui.

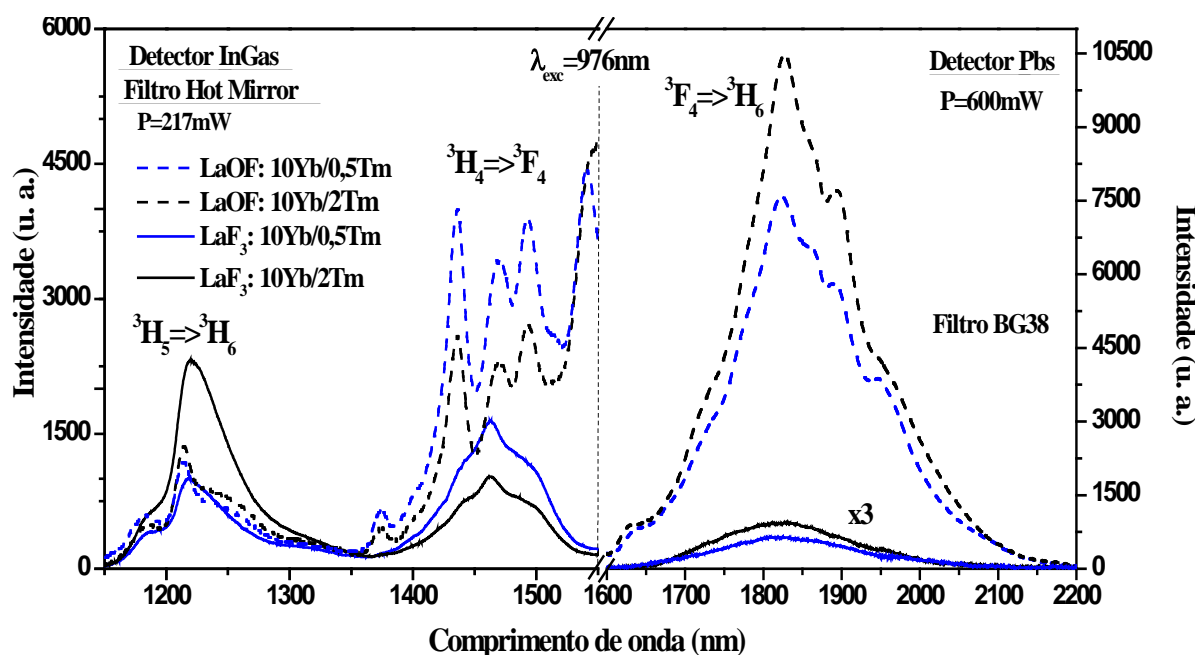
Figura 5.13 - Intensidades integradas das emissões em (a) $\sim 1,2\ \mu\text{m}$ (${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$), (b) $\sim 1,5\ \mu\text{m}$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) e $\sim 1,8\ \mu\text{m}$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) das nanopartículas de LaOF versus a concentração de íons de Tm^{3+} .



Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 5.14 apresentamos os espectros de emissão do infravermelho próximo no intervalo de 1150 a 2300 nm das NPs de LaF_3 e LaOF codopadas com 10Yb/xTm, nas concentrações de 0,5 e 2,0 mol% de Tm^{3+} . As intensidades nos intervalos de 1150 até 1550nm e de 1600 até 2200nm são mostradas nos eixos-y esquerdo e direito, respectivamente. Observamos que as intensidades dos picos de emissão do LaOF nas transições ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ ($\sim 1,5\ \mu\text{m}$) e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ($\sim 1,8\ \mu\text{m}$) são mais intensas que as do LaF_3 . Entretanto, a intensidade da banda de emissão em $\sim 1,2\ \mu\text{m}$ (transição ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$) das NPs de LaOF em relação as de LaF_3 dopadas com 2,0 mol% de Tm^{3+} é menor e as dopadas com 0,5 mol% é um pouco maior. Em relação às estruturas das bandas de emissão, aquela em $\sim 1,5\ \mu\text{m}$ (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$) do LaOF apresenta uma forma bem diferente quando comparando-a com a do LaF_3 . A origem dessa diferença ainda não é bem compreendida, mas pode ser devido à presença de impurezas diversas no LaOF.

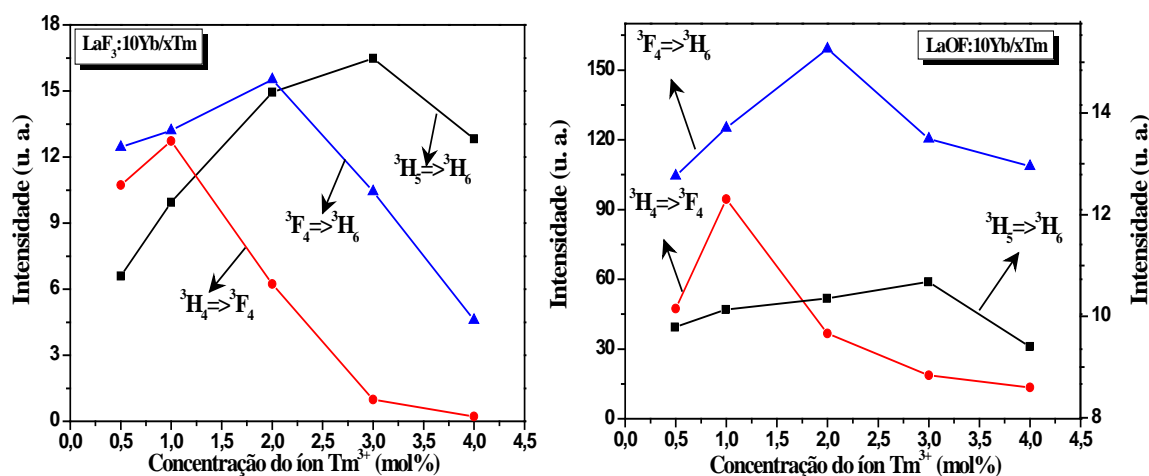
Figura 5.14 - Comparação dos espectros de emissão das nanopartículas de LaF₃ e LaOF codopadas com 10Yb/0,5Tm e com 10Yb/2Tm. As linhas traçadas e solidas são respectivamente para o LaOF e LaF₃.



Fonte AUTORA (2015).

Uma comparação do comportamento da intensidade integradas das emissões do LaF₃ e LaOF com a concentração de Tm³⁺ é mostrada na Figura 5.15. As linhas preta, vermelha e azul representam respectivamente os comportamentos das transições ${}^3H_5 \rightarrow {}^3H_6$ (~1,2 μm), ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (~1,5 μm) e ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (~1,8 μm) com a concentração de Tm³⁺. As duas NPs (LaF₃ e LaOF) apresentam comportamentos similares.

Figura 5.15 - Comparação do comportamento da intensidade integrada das emissões nas nanopartículas LaF₃ e LaOF com a concentração do íon Tm³⁺.



Fonte: AUTORA (2015).

5.4 Conclusões do capítulo

Nanopartículas de LaF_3 codopadas com Yb/TR (TR=Ho,Tm), com concentração fixa em 10 mol% de íons de Yb^{3+} e variando a concentração de íons de Ho^{3+} e de Tm^{3+} no intervalo de 0,5 a 4,0 mol%, foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Após a síntese essas amostras foram tratadas termicamente por 3 horas em duas temperaturas: 500 °C (de onde obtém a matriz LaF_3) e em 900 °C (de onde se obtém a matriz LaOF).

Essas NPs foram caracterizadas por espectroscopia de luminescência com excitação em 976 nm, onde foi possível obter espectros de emissão do visível até o infravermelho próximo das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Ho}$ e do ultravioleta até o infravermelho próximo das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Tm}$. Para as NPs de $\text{LaOF}:10\text{Yb}/x\text{Ho}$ e $\text{LaOF}:10\text{Yb}/x\text{Tm}$ foram somente obtidos os espectros de emissão no infravermelho próximo.

As emissões do $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Ho}$ aumentam com a concentração de íons de Ho^{3+} , a exceção da transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 2 \mu\text{m}$) que diminui. A intensidade de emissão mais eficiente das transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 1,2 \mu\text{m}$) e $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 2 \mu\text{m}$) ocorre nas concentrações de 4,0 e 1,0 mol% de Ho^{3+} , respectivamente. Por outro lado, a concentração ótima nas NPs de $\text{LaOF}:10\text{Yb}/y\text{Ho}$ para as transições $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 1,2 \mu\text{m}$) e $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 2 \mu\text{m}$) são de 0,5 e 1,0 mol% de Ho^{3+} . Comparando as matrizes LaF_3 e LaOF , a emissão da transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ($\sim 2 \mu\text{m}$) aumenta com o incremento da concentração no LaF_3 , enquanto que no LaOF esta emissão apresenta um comportamento inverso.

No intervalo de 300 a 900nm, as emissões das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/x\text{Tm}$ diminuem com a concentração, sendo mais eficiente para a de 0,5 mol% de Tm^{3+} , enquanto que para as emissões em torno de 1,2, 1,5 e 1,8 μm as concentrações que apresentam maiores eficiências são respectivamente 3,0, 1,0 e 2,0 mol% de íons de Tm^{3+} , e nestas mesmas concentrações resultados similares foram observados nas NPs de $\text{LaOF}:10\text{Yb}/x\text{Tm}$. Processos de transferências de energias, principalmente relaxação cruzada e migração de energia, são os responsáveis por tais comportamentos dessas emissões com a variação de concentrações de íons. A partir de nossos resultados, foi possível obter as concentrações de íons (dentro do intervalo estudado) para as melhores emissões das NPs de fluoretos de lantânio (LaF_3) e de óxifluoreto de lantânio (LaOF) co-dopados com Yb/Ho e Yb/Tm.

6 ESTUDO COMPARATIVO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ SINTETIZADAS A BASE DE NITRATOS E CLORETOS.

Nosso grupo vem sintetizando NPs de fluoreto de lantânio (LaF_3) dopadas e codopadas com diversos íons TRs através do método de coprecipitação. No entanto, para obter as NPs de LaF_3 nós utilizamos dois tipos de precursores: os nitratos de íons TRs e os cloretos de íons TRs. Neste capítulo sintetizamos NPs de LaF_3 codopadas com 10 mol% de Yb e 2,0 mol% de Tm utilizando os dois tipos de precursores (nitratos e cloretos de TRs) com o objetivo de comparar suas propriedades estruturais, superficiais e ópticas através das técnicas de Espectroscopia Luminescente, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Para compararmos as propriedades ópticas e vibracionais, foi observado no capítulo 4 que o laser utilizado na Espectroscopia Raman produz um sinal forte de luminescência devido aos íons na matriz, assim para poder obter uma descrição das características vibracionais mais detalhada das NPs foi necessário sintetizarmos NPs de LaF_3 com nitrato de lantânio e cloreto de lantânio sem os dopantes.

6.1 Parte Experimental

6.1.1 Síntese do LaF_3 utilizando o método de coprecipitação

A sínteses das NPs de fluoreto de lantânio (LaF_3) sem dopantes e codopadas com 10 mol% de Yb e 2,0 mol% de Tm foram feitas seguindo a rota de coprecipitação descrita na seção 4.2. Depois da síntese as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ foram tratadas termicamente a 500 e 900 °C por 3 horas. No entanto, estas sínteses do LaF_3 foram feitas utilizando dois tipos de materiais de partida (precursores): nitratos de terras-raras ($\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TR=La, Yb, Tm) e cloretos de terras-raras (TRCl_3 , TR=La, Yb, Tm), adquiridos da Sigma-Aldrich com pureza de 99,99%. Na Tabela 6.1 apresentamos os reagentes usados nas sínteses de LaF_3 , com suas respectivas composições químicas. Note-se que a massa molar dos nitratos é quase o dobro da dos cloretos.

Tabela 6.1 - Reagentes utilizados nas sínteses das nanopartículas de LaF₃ codopadas com Yb/Tm à base de nitratos e cloretos de terras-raras, com suas respectivas composições e massas molares.

Reagente	Composição Química	Massa Molar	Nanopartículas
Nitrato de Lantânio Hexahidratado	La (NO ₃) ₃ .6H ₂ O	433,01	
Nitrato de Itérbio Pentahidratado	Yb (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	449,13	
Nitrato de Hólmio Pentahidratado	Ho (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	441,02	LaF ₃ com nitratos de terras-raras
Nitrato de Túlio Pentahidratado	Tm (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	445,03	
Fluoreto de Amônio	NH ₄ F	37,04	
Cloreto de Lantânio	LaCl ₃	245,26	
Cloreto de Itérbio	YbCl ₃	279,40	LaF ₃ com cloretos de terras-raras
Cloreto de Túlio	TmCl ₃	275,29	
Fluoreto de Amônio	NH ₄ F	37,04	

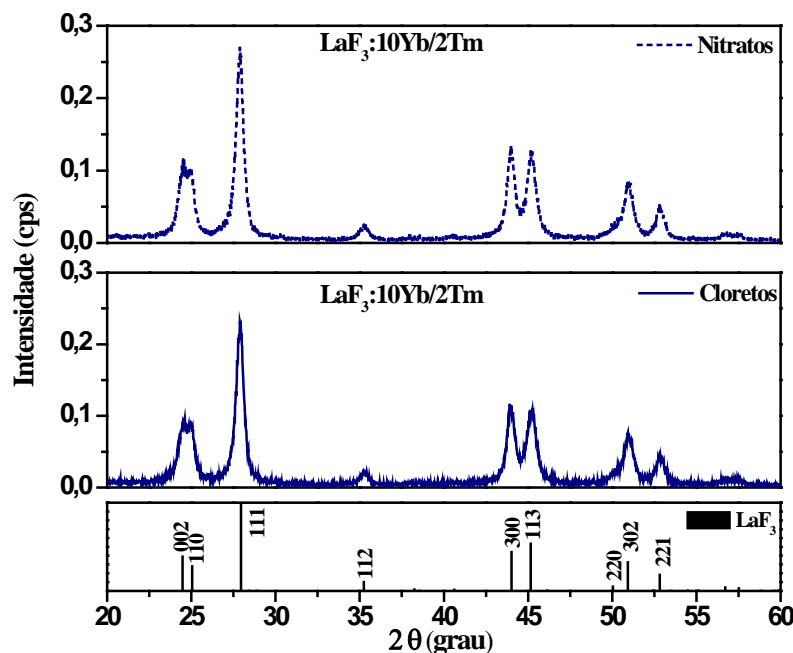
Fonte: AUTORA (2015).

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Análises de Raios X

As NPs de LaF₃:10Yb/2Tm sintetizadas com precursores nitratos e cloretos de íons TRs, a temperatura ambiente e as tratadas termicamente a 500 e 900 °C foram submetidas a análises de raios X. A Figura 6.1 mostra os difratogramas de Raios X das NPs de LaF₃:10Yb/2Tm a temperatura ambiente à base de nitratos e cloretos. Observa-se que ambos difratogramas apresentam a estrutura cristalina do LaF₃ com fase hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}c1$ [7], cujo padrão de linhas é mostrado na figura, portanto é observada a mesma estrutura dos picos nas duas bases. A linha pontilhada representa as NPs de LaF₃ sintetizada com precursores nitratos, a qual tem suas intensidades um pouco maiores que as NPs de LaF₃ sintetizada com precursores cloretos.

Figura 6.1 - Difratomogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ com seus respectivos padrões de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.

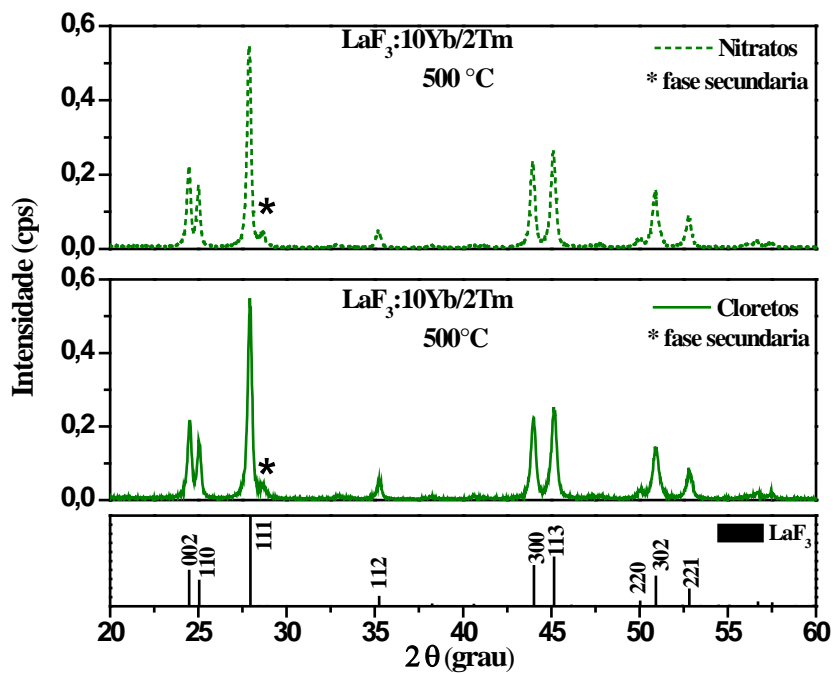


Fonte: AUTORA (2015).

A Figura 6.2 mostra os difratogramas de Raios X das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas (nitratos e cloretos). Estas NPs também apresentam a estrutura cristalina do LaF_3 com fase hexagonal e grupo espacial $P\bar{3}c1$. No entanto, os picos em torno de 25 e 45° são bem definidos em ambos difratogramas. Também é observado nas duas NPs (nitratos e cloretos) um pico em $28,56^\circ$ indicado por um “*” o qual é atribuído à uma fase secundária não identificada. A linha pontilhada que representa as NPs de LaF_3 sintetizadas com nitratos, tem seus picos com a mesma intensidade das NPs de LaF_3 sintetizadas com cloretos.

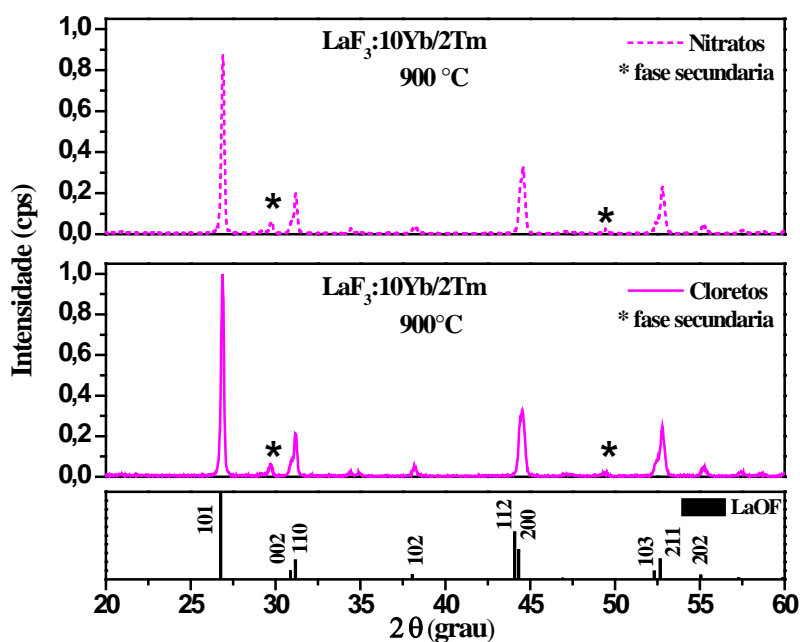
No capítulo 4 foi observado que as NPs de LaF_3 tendem a se transformar em óxifluoreto de lantânio (LaOF) quando são tratadas termicamente em temperaturas maiores que $500\text{ }^\circ\text{C}$, portanto as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente em $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas (nitratos e cloretos) têm estruturas cristalinas do LaOF com fase tetragonal e grupo espacial $P4/mmn$ [133], como mostrados na Figura 6.3. Os difratogramas de raios X para as NPs são muito parecidos, com uma pequena diferença em relação às intensidades dos picos sendo um pouco mais intensas nas NPs de LaOF sintetizadas com cloreto.

Figura 6.2 - Difratoogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente a 500°C com seus respectivos padrões de linhas do LaF_3 com fase hexagonal.



Fonte AUTORA (2015).

Figura 6.3 - Difratoogramas das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente a 900°C , com seus respectivos padrões de linhas do LaOF com fase tetragonal.



Fonte: AUTORA (2015)..

Por outro lado, foi feito um refinamento nas NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ (nitratos e cloretos) sem e tratadas termicamente a 500 e 900 °C. O refinamento foi feito através do método de Rietveld, usando o Programa FullProf Suite ToolBar, com objetivo de obter algumas características das NPs como: os parâmetros de rede, densidade, volume da célula unitária, entre outros.

Na Tabela 6.2, apresentamos uma comparação entre as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, sem e tratadas termicamente a 500 e 900 °C. Observa-se que os parâmetros de rede, volume e densidades não apresentam diferenças significativas. O parâmetros S é o índice que compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o valor esperado R_p , sendo que a obtenção de valores para o índice S em torno de 1,2 e 1,3 indica que o refinamento está bastante satisfatório [146].

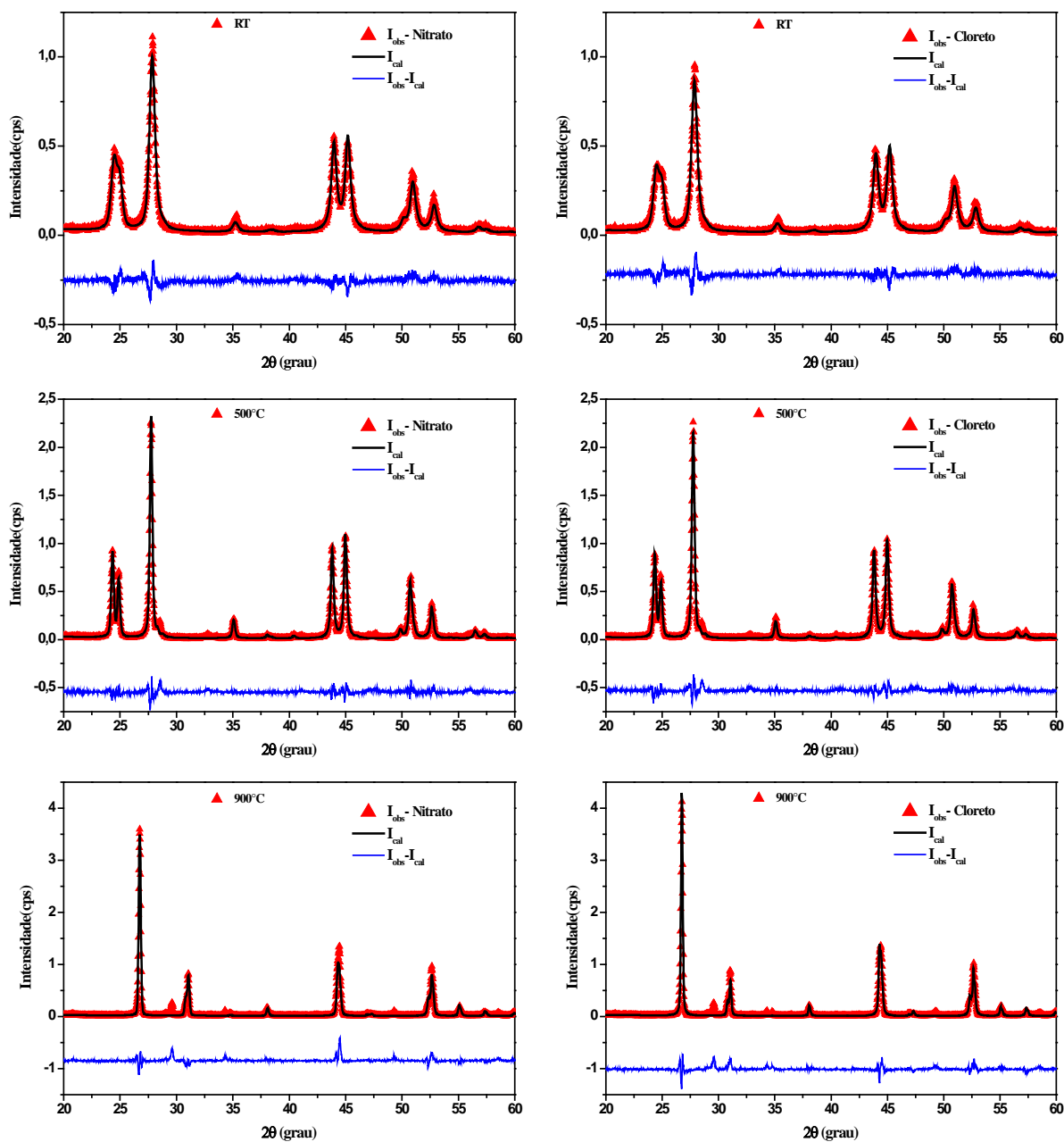
Tabela 6.2 - Resultado do refinamento de Rietveld para as nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Ho}$ sem (RT) e tratadas termicamente.

	Grupo espacial	Simetria estrutural	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Densidade (g/cm ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	S	
			a = b	c						
RT	Nitrato	$P\bar{3}c1$	Hexagonal	7,134	7,278	320,754	6,433	17,1	21,2	1,24
	Cloreto			7,133	7,277	320,633	6,444	17,9	22,0	1,23
500°C	Nitrato	$P\bar{3}c1$	Hexagonal	7,158	7,315	324,534	6,216	15,4	21,9	1,42
	Cloreto			7,156	7,314	324,365	6,097	15,6	22,3	1,43
900°C	Nitrato	P4/nmm	Tetragonal	4,072	5,802	96,182	6,271	29,7	37,4	1,26
	Cloreto			4,071	5,804	96,208	6,092	22,6	30,4	1,35

Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 6.4 apresentamos o refinamento das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ (nitratos e cloretos) sem (RT) e tratadas termicamente a 500 e 900 °C.

Figura 6. 4 - Difratogramas de raios X das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sem tratamento térmico (RT) e tratadas termicamente a 500 e 900 °C por 3 horas. Curva vermelha: difratogramas observados; curva em azul: diferença entre os dados observados (\blacktriangle) e calculados.



Fonte: AUTORA (2015).

Na Tabela 6.3 são apresentados os valores dos tamanhos das NPs/cristalitos obtidos pela Equação de Scherrer [30], para as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com nitratos e cloretos. Para calcular o tamanho médio aproximado dos cristalitos nas NPs RT e tratada termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, usamos o pico de difração (111) com orientação hexagonal (LaF_3), com $K=0,89$ [137]. Para as NPs tratadas a 900°C foi usado o pico de difração (101) com orientação tetragonal (LaOF), com $K=0,94$ [138]. Assim, as NPs têm um TMC de 14nm, 35-40 nm e 58-64 nm para as amostras RT, tratada termicamente a 500 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Tabela 6.3 - Grupo espacial, picos de difração, valores de β_c , θ , tamanho médio do cristalito (TMC) das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ a RT e tratadas termicamente em 500 e $900\text{ }^\circ\text{C}$.

		Grupo espacial	Pico de difração	Ângulo θ (rad)	β_c (rad)	TMC (nm)
RT	Nitrato	$P\bar{3}c1$	(111)	0,2429	0,0100	14,62
	Cloreto			0,2429	0,0102	14,27
$500\text{ }^\circ\text{C}$	Nitrato	$P\bar{3}c1$	(111)	0,2420	0,0044	40,24
	Cloreto			0,2420	0,0047	35,85
$900\text{ }^\circ\text{C}$	Nitrato	P4/nmm	(101)	0,2347	0,0037	58,74
	Cloreto			0,2345	0,0035	64,74

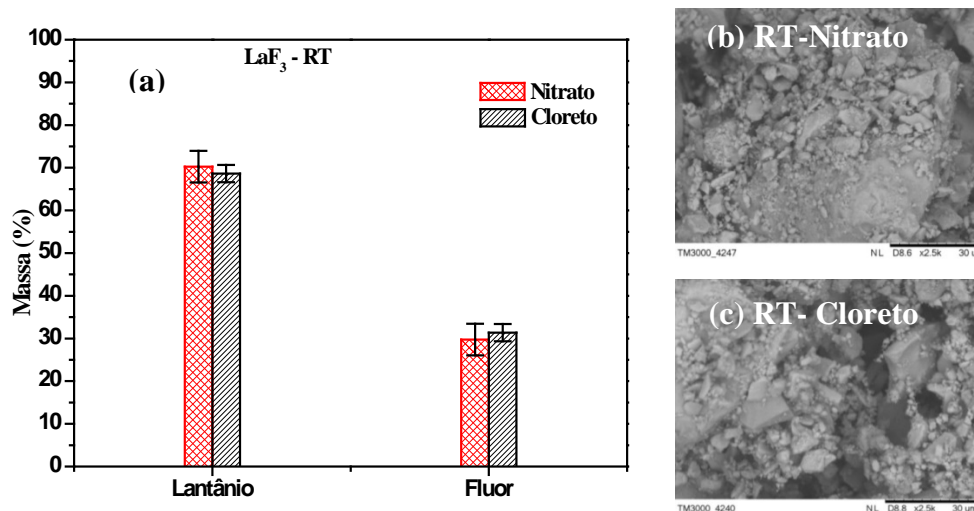
Fonte: AUTORA (2015).

6.2.2 Composição química e superfície das nanopartículas investigadas por MEV

Dando continuidade aos estudos estruturais e morfológicos, examinamos a composição química e a superfície das NPs de LaF_3 sintetizadas com precursores nitratos e cloretos sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 500 e $900\text{ }^\circ\text{C}$, por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises de dispersão de energia por raios X (EDX).

A Figura 6.5, mostra imagens da superfície e as composições químicas das NPs de LaF_3 sintetizadas com precursores nitratos e cloretos. As superfícies das duas NPs são muito semelhantes e ocorre o mesmo com a composição, como é observado no histograma contendo porcentagens de flúor e lantânio nas NPs, pois as diferenças estão dentro das barras de erros.

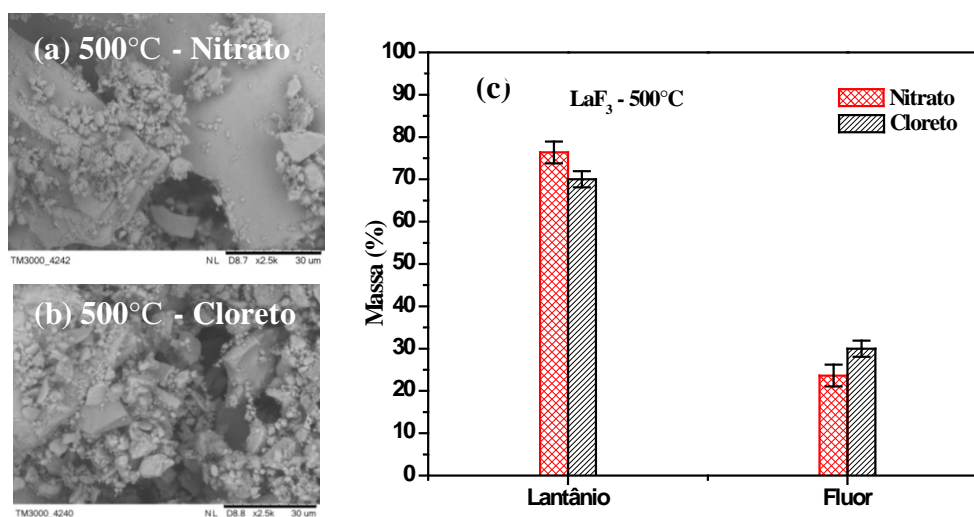
Figura 6.5 - (a) Análise da composição química e Imagens MEV das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com precursores (b) nitratos e (c) cloretos.



Fonte: AUTORA (2015).

A Figura 6.6 mostra imagens das superfícies e as composições químicas das NPs de LaF_3 sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, ambas tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$. As superfícies nas duas NPs não apresentam diferenças visíveis nas escalas utilizadas, no entanto, a composição química tem uma pequena mudança em relação à porcentagem de flúor e lantânio, assim em $500\text{ }^\circ\text{C}$ os cloretos apresentam maiores quantidades de flúor que aos nitratos.

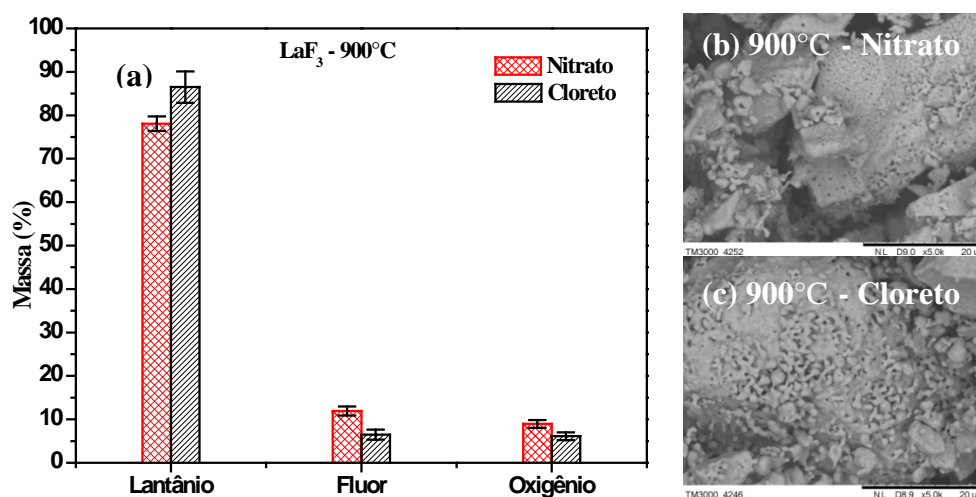
Figura 6.6 - Imagens de MEV das nanopartículas de LaF_3 , tratadas termicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sintetizadas com precursores (a) nitratos e (b) cloretos. (c) Análise da composição química via EDX.



Fonte: AUTORA (2015)..

A Figura 6.7, mostra imagens da superfície e as composições químicas das NPs de LaOF sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, tratadas termicamente a 900 °C. As NPs de LaOF apresentam uma porosidade na superfície das amostras, como também têm a presença do elemento oxigênio que faz parte da nova estrutura cristalina. No entanto, as porcentagens de elementos nas composições à base de nitratos e cloretos são bem diferentes. A porcentagem de flúor nos nitratos é praticamente o dobro daquela que encontramos nos cloretos. Se observarmos a porcentagem de oxigênio, observamos também que os nitratos têm maior porcentagem, conseqüentemente, a porcentagem de lantânio é menor nos nitratos que nos cloretos. Na literatura, os LaOF apresentam três fases: cúbica, tetragonal e romboédricas [84, 138]. Portanto, óxifluoreto de lantânio das NPs sintetizadas com cloretos e nitratos apresentam diferente formação de fase: as NPs a base de cloretos tem uma fase romboédricas (LaOF) e as NPs a base de nitratos uma fase tetragonal com excesso de fluor (LaO_{1-x}F_{1+2x}), segundo a literatura [133, 147].

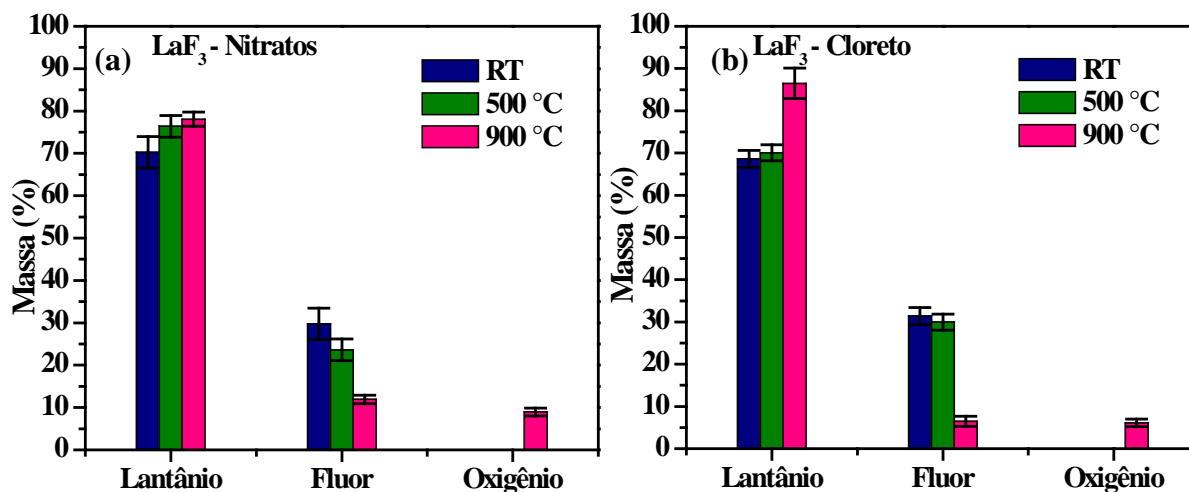
Figura 6. 7 - (a) Análise da composição química e imagens de MEV das nanopartículas LaF₃ tratadas termicamente a 900 °C sintetizadas com precursores (b) nitratos e (c) cloretos.



Fonte: AUTORA (2015)..

Na Figura 6.8 mostramos a variação do flúor em função do tratamento térmico para os LaF₃ sintetizados com nitratos e cloretos. Observamos que os nitratos apresentam uma diminuição leve do flúor com a temperatura de tratamento térmico, enquanto nos cloretos tal diminuição é brusca na amostra tratada a 900 °C. Para se ter maior clareza da mudança da composição química nas NPs de LaF₃ sintetizadas com nitratos e cloretos, apresentamos a Tabela 6.4, especificando a porcentagem para cada elemento com seu respectivo erro.

Figura 6.8 - Análise da composição química das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com precursores (a) nitratos e (b) cloretos, em função do tratamento térmico.



Fonte: AUTORA (2015).

Tabela 6.4 – Porcentagens de elementos presentes nas composições químicas das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, em função do tratamento térmico.

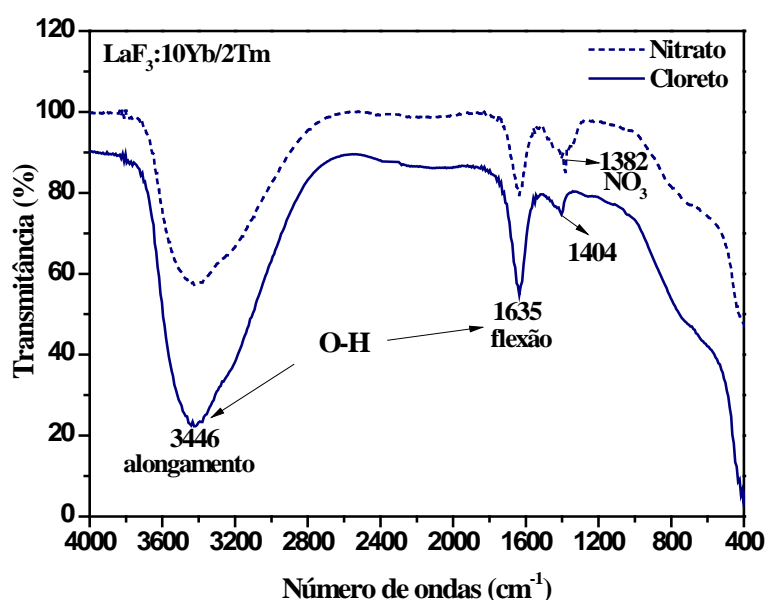
		Lantânio	Flúor	Oxigênio
RT	Nitrato	70,24 ± 3,72	29,76 ± 3,72	---
	Cloreto	68,62 ± 2,02	31,38 ± 2,02	---
500 °C	Nitrato	76,37 ± 2,57	23,63 ± 2,57	---
	Cloreto	70,03 ± 1,90	29,97 ± 1,90	---
900 °C	Nitrato	78,05 ± 1,67	11,92 ± 1,02	8,95 ± 0,90
	Cloreto	86,49 ± 3,63	6,48 ± 1,16	6,11 ± 0,90

Fonte AUTORA (2015).

6.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Continuando com nosso estudo, as NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ RT e as tratadas termicamente a 500 e 900°C, sintetizadas com precursores nitratos e cloretos foram caracterizadas via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 6.9 apresenta espectros de FTIR das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ feitas com nitratos e cloretos. O espectro de FTIR das NPs a base de nitratos é representado pela linha tracejada. A banda em torno de 3446 e 1635 cm^{-1} devido às hidroxilas O-H, são observadas nas duas NPs (nitratos e cloretos), no entanto, as bandas dos cloretos são mais intensas. Por outro lado, os nitratos apresentam um pico em torno de 1382 cm^{-1} devido à presença de NO_3^- [78], enquanto os cloretos apresentaram um pico em torno a 1404 cm^{-1} , que não foi possível identificar.

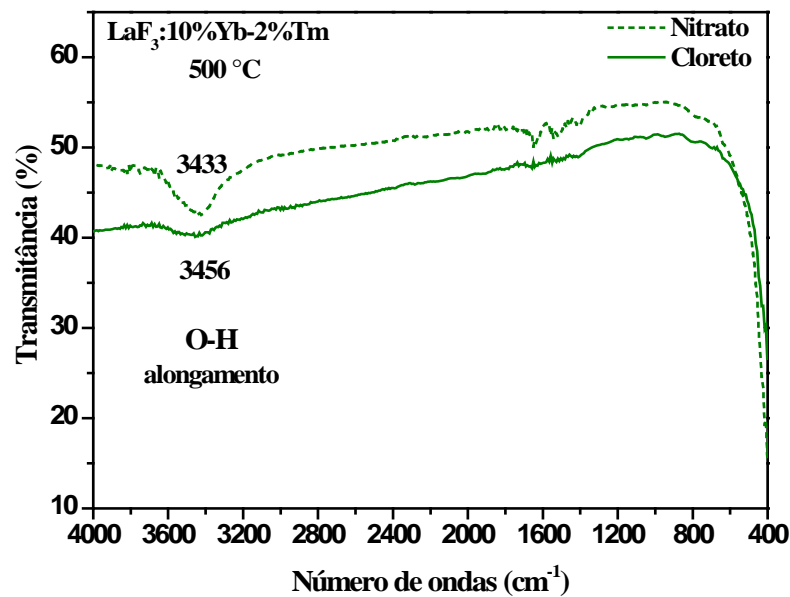
Figura 6. 9 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas a base de nitratos (curva pontilhada) e cloretos (curva cheia) sem tratamento térmico.



Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 6.10 mostramos espectros de FTIR das NPs $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com nitratos e cloretos, tratadas termicamente a 500 °C. Nota-se que a banda O-H diminuiu com o tratamento térmico em ambas NPs de LaF_3 (nitratos e cloreto), mas a banda O-H da amostra a base de nitrato é mais intensa que a base de cloreto. No entanto, isso não impede que as NPs apresentem uma boa emissão no infravermelho próximo.

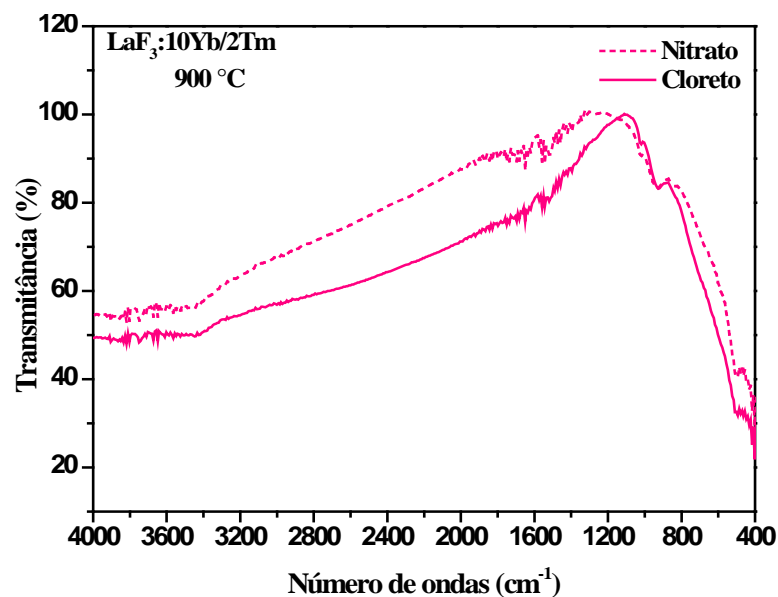
Figura 6.10 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente à $500\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: AUTORA (2015).

A Figura 6.11, mostra os espectros de FTIR das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ feitas com nitratos e cloretos, tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Observamos que as duas NPs (nitratos e cloretos) não apresentam as bandas do OH, o que já havia sido observado no capítulo 4. Por outro lado, os dois espectros FTIR das NPs de $\text{LaFO}:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ não apresentam diferenças significativas

Figura 6.11 - Espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ tratadas termicamente à $900\text{ }^\circ\text{C}$.



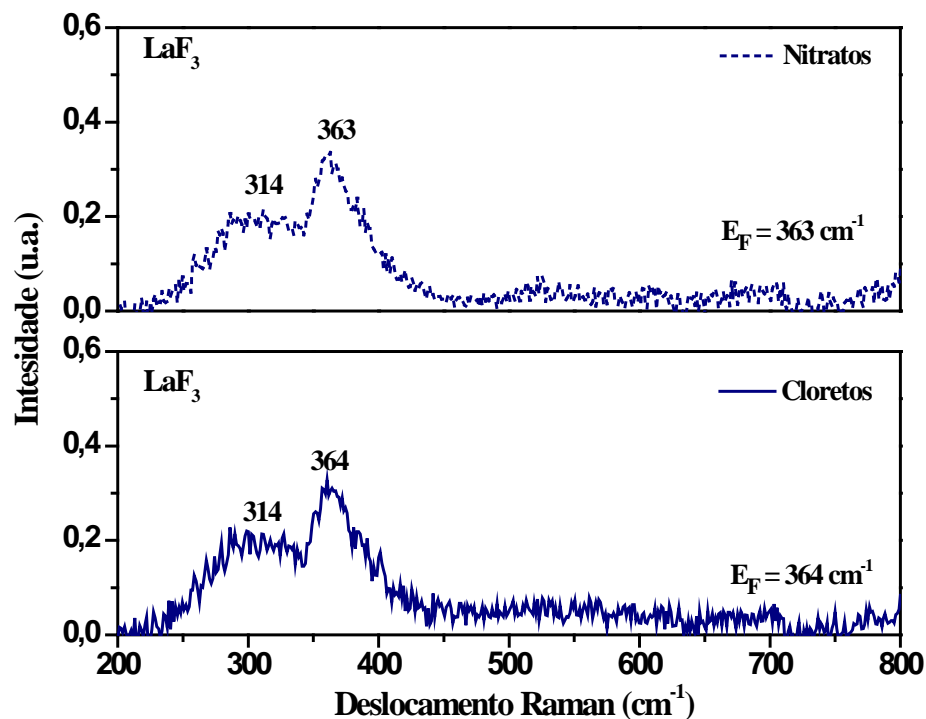
Fonte: AUTORA (2015)..

6.2.4 Espectroscopia Raman

Como foi observado no capítulo 4, nós obtivemos espectros Raman que apresentavam um sinal forte de luminescência atribuído ao íon Ho^{3+} , fazendo impossível detectar os picos Raman do LaF_3 e, devido à isso sintetizamos NPs de LaF_3 com precursores nitratos e cloretos de lantânio não dopadas com íons TRs e as tratamos termicamente a 500 e 900°C.

O LaF_3 com grupo espacial $P\bar{3}c1$, tem sido reportado na literatura com dois fônons de simetria A_{1g} e oito fônons de simetria E_g seguindo a notação do grupo D_{3d}^4 , sendo A_{1g} (229,8 cm^{-1}), A_{1g} (391 cm^{-1}), E_g (146,2 cm^{-1}), E_g (202,5 cm^{-1}), E_g (293 cm^{-1}), E_g (299,8 cm^{-1}), E_g (78,6 cm^{-1}), E_g (163,2 cm^{-1}), E_g (315,1 cm^{-1}) e E_g (366 cm^{-1}) os quais foram assinalados por Liarokapis e colaboradores [148].

Figura 6.12 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizados a partir de nitratos e cloretos sem tratamento térmico e com suas respectivas energias de fônon.



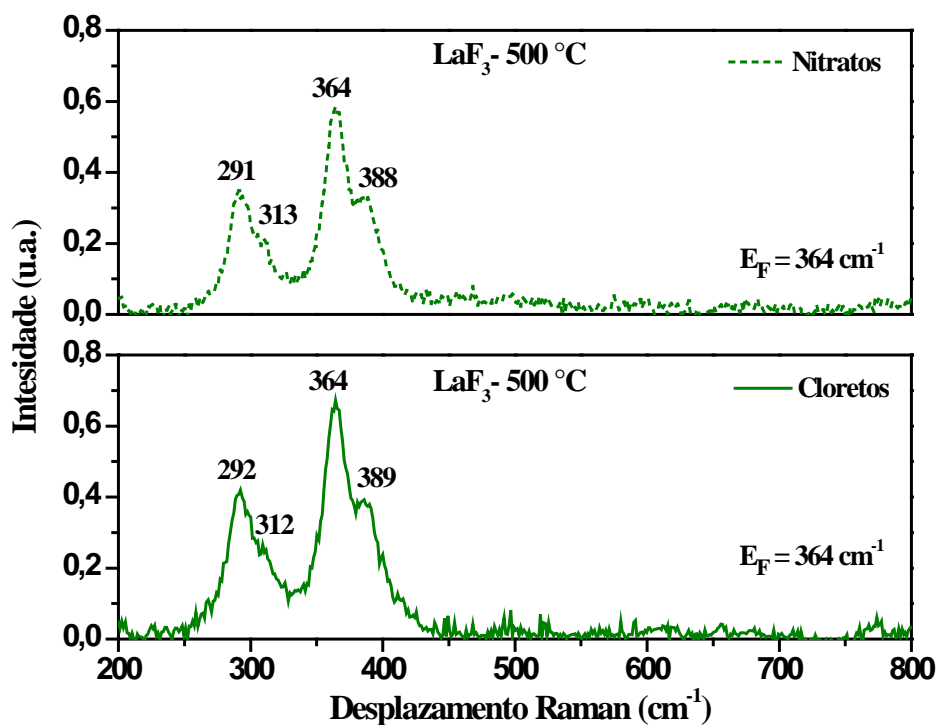
Fonte: AUTORA (2015).

Segundo os modos de fônons, foram observados que os espectro Raman das NPs de LaF_3 sintetizadas com nitrato e cloreto apresentam dois picos atribuídos à simetria E_g (314 cm^{-1}) e E_g (363 cm^{-1}), mostrados na Figura 6.12. Também podemos observar na figura que os espectros Raman nas duas NPs de LaF_3 (nitratos e cloretos) são bastante parecidos, no

entanto, a energia de fônon dos nitratos é de 363 cm^{-1} e dos cloretos 364 cm^{-1} , valores que estão de acordo com a energia de fônons dos LaF_3 da literatura ($< 400 \text{ cm}^{-1}$) [78].

Na Figura 6.13 apresentamos os espectros das amostras de LaF_3 tratadas termicamente a 500°C . Como podemos observar, o tratamento térmico nas NPs provocou um aumento da intensidade dos picos nos espectros Raman para ambos nitratos e cloretos. De acordo com os modos de fônons, são observados três picos de simetria E_g e um pico de simetria A_{1g} nos dois espectros Raman, os quais são, $E_g(291 \text{ cm}^{-1})$, $E_g(313 \text{ cm}^{-1})$, $E_g(364 \text{ cm}^{-1})$ e $A_{1g}(388 \text{ cm}^{-1})$. Neste tratamento térmico as NPs de LaF_3 sintetizadas com nitratos e cloretos apresentam a mesma energia de fônon que é de 364 cm^{-1} , concordando com a literatura [78].

Figura 6. 13 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com nitratos e cloretos, tratadas termicamente a 500°C , com suas respectivas energias de fônon.



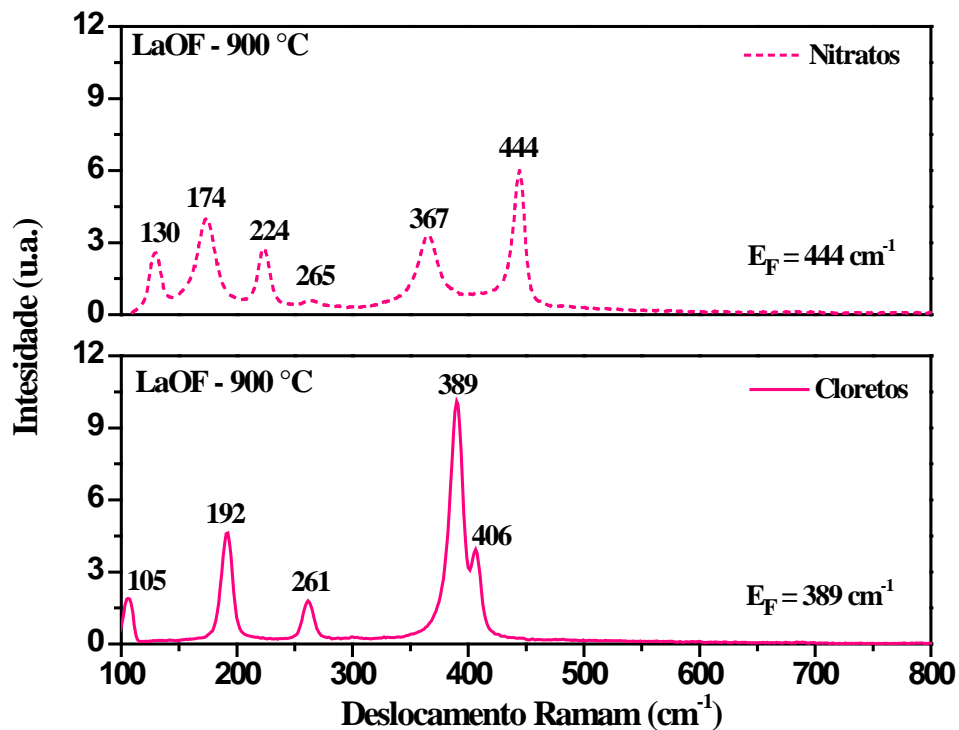
Fonte: AUTORA (2015).

Na Figura 6.14, mostramos os espectros Raman das NPs de LaOF , ou seja, LaF_3 tratado termicamente a 900°C . Em 1997, Hölsä *et. al.* [133] reportaram os espectros Raman de LaOF e $\text{LaO}_{0,89}\text{F}_{1,30}$, os quais são idêntico aos nosso resultados. Eles mostraram que existem dois tipos de LaOF : estequiométricos e não estequiométricos, que pertencem a estrutura cristalina da fase romboédrica e tetragonal, respectivamente. Os LaOF (romboédrica) apresentam três fônons de simetria A_{1g} e três fônons de simetria E_g e os LaOF

(tetragonal) tem um fônon de simetria A_{1g} , dois fônons de simetria B_{1g} e três fônons de simetria E_g . Nota-se da Figura 6.14 que as NPs de LaOF apresentam uma simetria diferente das NPs de LaF_3 . No entanto, o espectro Raman das NPs de LaOF sintetizadas com nitratos é muito diferente aos cloretos, isto é, os LaOF sintetizados com nitratos e cloretos apresentam respectivamente estruturas cristalinas com fase tetragonal e romboédrica.

Nos LaOF sintetizados com nitratos, os modos vibracionais são assinalados por B_{1g} (130 cm^{-1}), E_g (174 cm^{-1}), B_{1g} (224 cm^{-1}), A_{1g} (265 cm^{-1}), E_g (367 cm^{-1}) e E_g (444 cm^{-1}). Por outro lado, os LaOF sintetizados com cloretos têm modos vibracionais assinalados por A_{1g} (105 cm^{-1}), E_g (192 cm^{-1}), A_{1g} (261 cm^{-1}), A_{1g} (389 cm^{-1}), E_g (406 cm^{-1}) [133, 149]. Portanto, as energias de fônons dos LaOF sintetizados com nitratos e cloretos são 444 cm^{-1} e 389 cm^{-1} respectivamente, e esses valores são coerentes com a literatura, pois a energia de fônon dos LaOF são menores que 550 cm^{-1} [85].

Figura 6. 14 - Espectros Raman das nanopartículas de LaF_3 sintetizadas com nitratos e cloretos e tratada termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com suas respectivas energias de fônon.



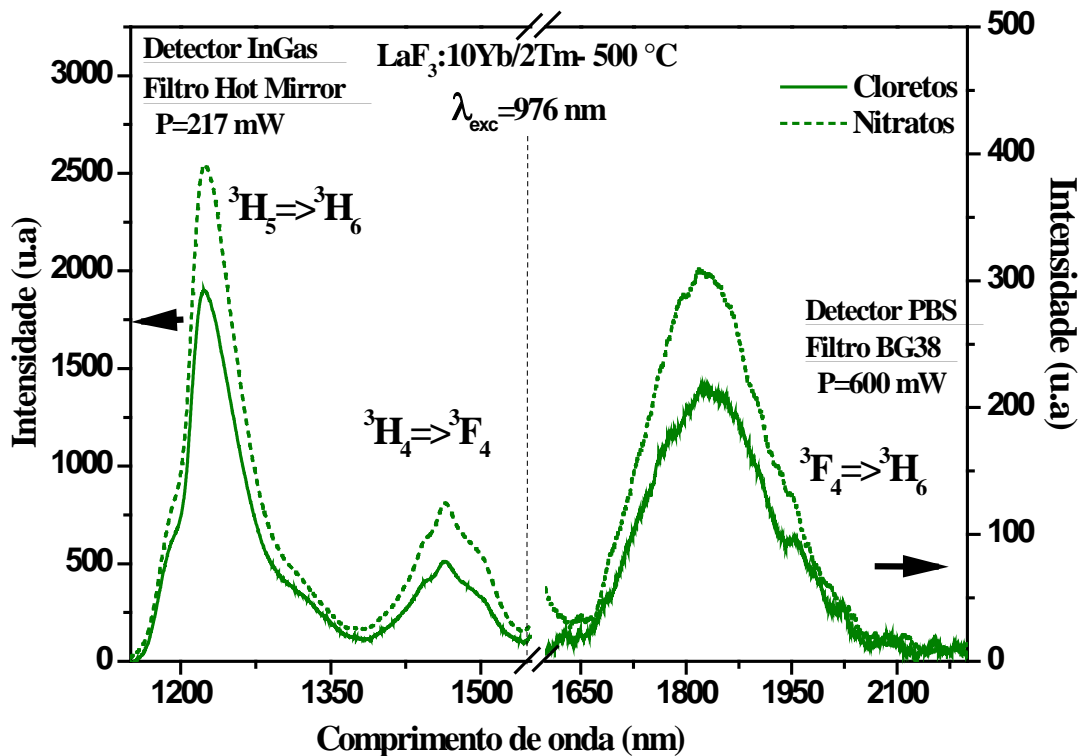
Fonte: AUTORA (2015).

6.2.5 Luminescência

Para finalizar o estudo das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos, vamos analisar os espectros de luminescência para estas amostras tratadas termicamente a 500 e 900 °C, pois a não tratada não apresenta emissão visível ou ele é muitíssimo fraca.

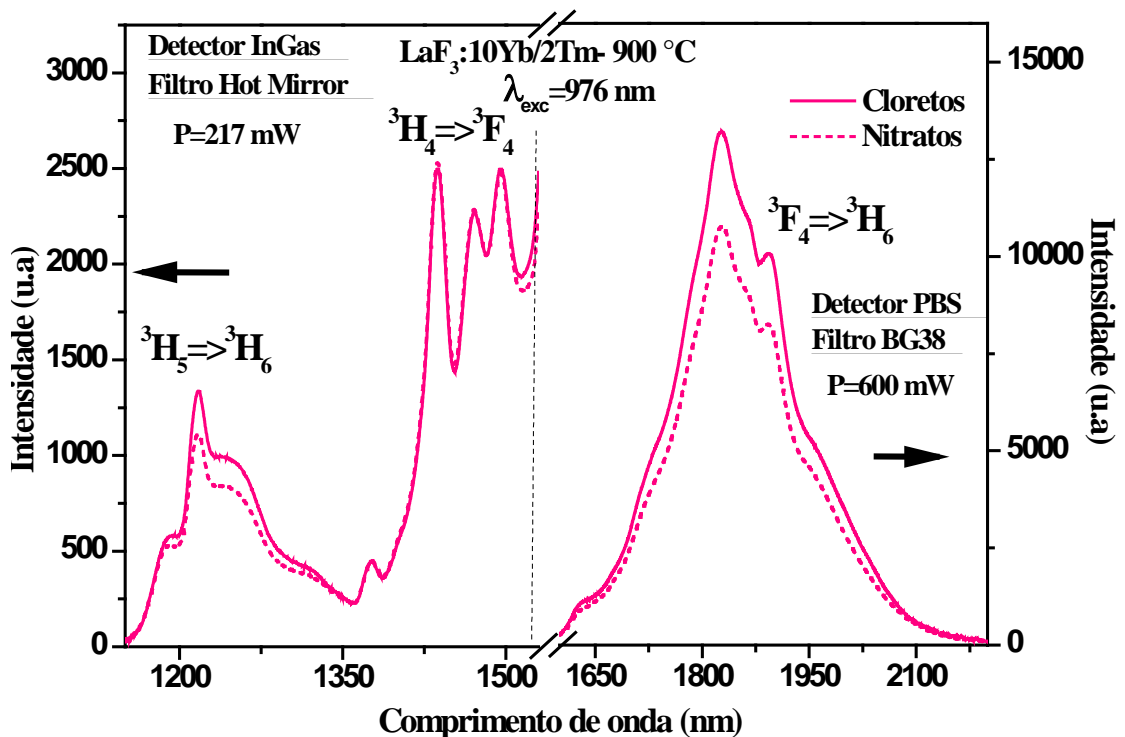
A Figura 6.15 exibe espectros de emissão no intervalo de 1,0 até 2,15 μm das NPs $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos e tratadas termicamente a 500 °C. Nesses observamos as três bandas características do íon Tm^{3+} correspondente às transições $^3H_5 \rightarrow ^3H_6$ (1,23 μm), $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ (1,45 μm) e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ (1,8 μm). Também é observado que a intensidades de emissão das NPs sintetizadas com nitratos são ~33% maiores que das sintetizadas com cloretos. Assim, mesmo que os nitratos tenham apresentado uma banda maior de O-H em relação aos cloretos no espectro de FTIR, eles emitem mais no infravermelho próximo. A razão ou razões para isso ocorrer é difícil apontar, mas somente ter esses conhecimentos já são dados muito importante.

Figura 6.15 - Espectros de emissão das nanopartículas $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com nitratos e cloretos tratada termicamente a 500 °C. O comprimento de onda de excitação usado nessas medidas foi 976 nm.



Os espectros de emissão das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Y}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos e tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 6.16, na qual observamos que a intensidade da banda correspondente à transição ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ($1,23\text{ }\mu\text{m}$) é $\sim 16\%$ mais intenso nos cloretos que nos nitratos, enquanto que para a transição ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ($1,45\text{ }\mu\text{m}$) as intensidades das bandas são iguais nos cloretos e nitratos. Já a emissão devido à transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ($1,8\text{ }\mu\text{m}$) apresenta intensidade maior em $\sim 18\%$ para os cloretos. Portanto, as NPs de LaOF sintetizadas com cloretos e nitratos apresentam intensidades de emissão muito próximas, mesmo tendo diferentes energias de fônons, como foi observado nos espectros Raman.

Figura 6.16 - Espectros de emissão das nanopartículas de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com nitratos e cloretos e tratadas termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$, sob excitação em 976 nm .



Fonte: AUTORA (2015).

6.3 Conclusões do capítulo

As nanopartículas (NPs) de fluoreto de lantânio (LaF_3) e de óxifluoreto de lantânio (LaOF) codopadas com os íons Yb-Tm foram preparadas usando o método de co-precipitação, utilizando precursores nitratos e cloretos de forma comparativa.

Com os difratogramas de raios X, não foram observadas nenhuma diferença ao utilizar precursores nitratos e cloretos. Também foi possível estimar o tamanho médio das NPs e foram obtidos 14 nm, 35-40 nm e 54-64 nm para as amostras respectivamente sem tratamento térmico, tratadas termicamente a 500 e 900 °C.

Com as medidas de EDX, foi observado que a quantidade de flúor nas NPs sintetizadas com precursores nitratos e cloretos diminuem com o tratamento térmico e, de fato, as NPs com nitratos tratadas em 900 °C apresentaram o dobro da porcentagem de flúor que nas sintetizadas com cloreto, o que nos indica que a formação de fase das amostras à base de nitratos e de cloretos são diferentes e dadas por: $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$ e LaOF para os nitratos e cloretos, respectivamente.

Na análise dos espectros de FTIR a única diferença encontrada foi nas NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos tratadas termicamente a 500 °C, nas quais a banda do O-H nos cloretos foi menor que nos nitratos, mas isso não afetou as emissões das NPs em torno de 1,8 μm do íon Tm^{3+} . A energia de fônon para as NPs de LaF_3 sem tratamento térmico e tratadas termicamente a 500 °C é de 364 cm^{-1} , no entanto, nas amostras tratadas a 500 °C, foi observado um aumento dos picos de simetria no espectro Raman. Adicionalmente, o espectro Raman mostrou uma diferença estrutural nas NPs de LaF_3 sintetizadas com precursores nitratos e cloretos e tratadas termicamente a 900 °C, ou seja, essas apresentaram os modos de simetria de uma estrutura LaOF , o qual foi também observado pelo Raios X e EDX. Além disso, também foi possível observar que as NPs sintetizadas com cloretos e nitratos têm uma estrutura LaOF com fase romboédrica e tetragonal, com energias de fônons de 389 e 444 cm^{-1} , respectivamente.

Os espectros de luminescência das NPs de $\text{LaF}_3:10\text{Yb}/2\text{Tm}$ sintetizadas com precursores nitratos e cloretos e tratadas termicamente a 500 e 900 °C apresentaram o mesmo perfil de emissão, com intensidades relativamente iguais.

Finalmente podemos concluir que o uso de precursores nitratos ou cloretos na síntese das NPs de LaF_3 , não apresentam diferenças significativas em suas propriedades estruturais, vibracionais e luminescentes, facilitando assim o uso de precursores nitratos ou cloretos de íons terras-raras para futuras pesquisas.

7 CARACTERIZAÇÃO VIA LENTE TÉRMICA E LUMINESCÊNCIA DE CERÂMICAS TRANSPARENTES DE Y_2O_3 MONO-DOPADAS COM Eu^{3+} E Tm^{3+}

A cerâmica transparente de óxido de ítrio (Y_2O_3), também chamada de sesquióxidos, tem se tornando atraente para laser de alta potência e outras aplicações em dispositivos fotônicos devido ao fato delas serem altamente recomendadas como material hospedeiro de íons TRs emissores, pois ela apresenta vantagens excelentes como índice de refração alto na região visível do espectro; condutividade térmica alta a temperatura ambiente; energia de fônon baixa de apenas 430 cm^{-1} que é muito menor que a do YAG (700 cm^{-1}) e isso favorece uma eficiência quântica de fluorescência alta; e uma janela óptica muito ampla [115-117, 150]. Também essa cerâmica tem temperatura de fusão elevada que impede o crescimento de cristais a partir do fundido. Mais recentemente, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de cerâmicas transparentes sesquióxidos dopadas com íons TRs utilizando nanopós, ou seja, cerâmicas a partir de nanomateriais [151-153].

Neste capítulo investigamos as propriedades térmicas e ópticas mediante as técnicas de Lente Térmica (LT) e Espectroscopia de Luminescência. Uma análise da Teoria de Judd-Ofelt foi feita para caracterizar a matriz cerâmica Y_2O_3 com os dopantes Tm^{3+} e Eu^{3+} . Parâmetros como difusividade térmica, condutividade térmica, coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, eficiências quânticas de fluorescência, entre outros foram obtidos e comparados com aqueles de um cristal disponível na literatura.

7.1 Parte experimental:

7.1.1 Preparação das cerâmicas Y_2O_3 dopadas com os íons Eu^{3+} e Tm^{3+}

As cerâmicas de Y_2O_3 dopadas com os íons Eu^{3+} e Tm^{3+} foram preparadas no Department of Materials Science and Engineering, COMSET - Center for Optical Materials Science and Engineering Technologies, Clemson University, USA em colaboração com o prof. Luiz G. Jacobsohn. Essas cerâmicas foram obtidas através de dois passos de consolidação múltipla a altas pressão e/ou temperatura dos nanopós como é descrito a seguir [110]. Os nanopós foram

preparados pelo método de coprecipitação usando hidróxido de amônio como agente precipitante. Uma solução de nitrato de ítrio foi preparada por dissolução de nitrato de ítrio hexahidratado e nitrato pentahidratado dos TRs (0,5 mol% Tm, e 1,0 mol% Eu) em água ultrapura. Uma solução de 5,0 mol% de sulfato de amônio (99,99%, Sigma Aldrich) foi adicionada à solução de nitrato e 2M de solução de hidróxido de amônio (Certified A.C.S. Plus, Fisher Scientific) foi adicionada gota a gota a fim de precipitar o precursor de nitrato de ítrio dopado com TR. O precursor precipitado foi mantido por 3 horas em temperatura ambiente e em seguida lavado duas vezes com água ultrapura e etanol. O precipitado foi secado a 60 °C durante 12 h a vácuo, e calcinado a 1050 °C por 4 horas sob um fluxo de oxigênio de 3 L/min para se obter os nanopós de Y₂O₃ dopados com TR. Os nanopós calcinados foram prensados a 15 MPa uniaxialmente em pastilhas sem qualquer ligante, seguido por prensagem isostaticamente fria em 206 MPa. Estas pastilhas foram sintetizadas em vácuo utilizando o método de duas etapas de sinterização [154], que consiste em aquecê-las até 1500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e imediatamente esfriadas até 1400 °C, mantendo essa temperatura por 20 horas. Para obter os materiais cerâmicos transparentes, as pastilhas foram prensadas isostaticamente a 1300 °C (HIP – Hot isostatically pressed) sob uma pressão de argônio de 206 MPa por 3 horas.

Tabela 7. 1 - Reagentes e composições químicas usados na preparação das cerâmicas de Y₂O₃ mono-dopadas com Eu³⁺ e Tm³⁺

Reagente	Composição Química	Empresa
Nitrato de Ítrio Hexahidratado	Y (NO ₃) ₃ .6H ₂ O,	Acros Organics
Nitrato de Európio Pentahidratado	Eu (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Acros Organics
Nitrato de Tulio Pentahidratado	Tm (NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Acros Organics
Sulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	Sigma Aldrich
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Certified A.C.S. Plus, Fisher Scientific

Fonte: AUTORA (2015)..

Para melhorar a qualidade óptica das cerâmicas transparentes Y₂O₃:Eu³⁺ e Y₂O₃:Tm³⁺ estas foram polidas ficando com uma espessura final de 0,7 e 0,5 mm, respectivamente. Na Tabela 7.1 apresentamos os reagentes usados para preparação das cerâmicas Y₂O₃ dopadas com Eu³⁺ e Tm³⁺, com pureza de 99,99%, com suas respectivas composições químicas.

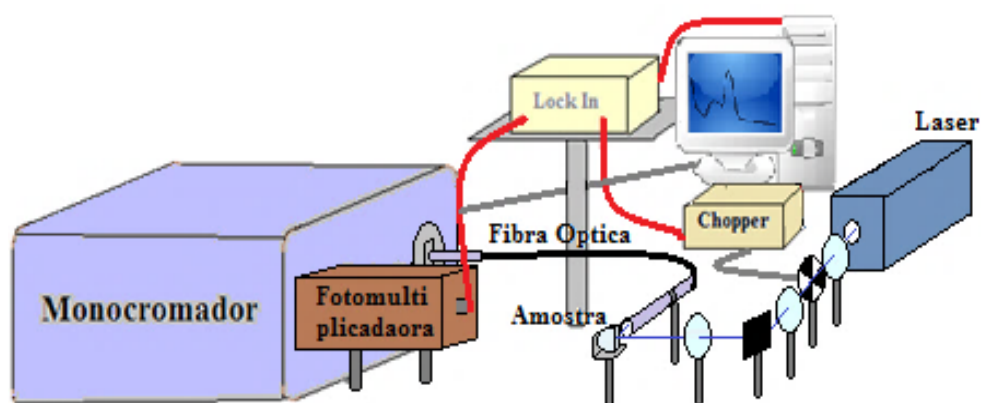
7.1.2 Caracterização

As amostras em estudo foram caracterizadas por espectroscopia de absorção, dinâmica temporal de luminescência, espectroscopia de luminescência e lente térmica. Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo LAMBDA 1050. Os espectros de absorção para $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foi de 300 a 700 nm, e no $Y_2O_3:Tm^{3+}$ foi de 350 até 2200 nm.

As medidas de luminescência foram realizadas usando um laser Ar em 465 nm para as amostras $Y_2O_3:Eu$ e $Y_2O_3:Tm$. As emissões foram coletadas usando uma fibra óptica conectada a um monocromador (McPherson modelo 207). O sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora (modelo S-20) e foi amplificado com um amplificador lock-in (SR530 Stanford Research Systems) ou foi detectado usando um detector de Silício da Electro-Optical System, modelo S-010-TE2-H. Ao final, os dados eram enviados para um microcomputador para a aquisição. Na Figura 7.1 mostramos o arranjo experimental da medida

Os tempos de vida foram obtidos a partir do decaimento das curvas usando um ajuste mono-exponencial e também ajuste linear do gráfico Log-Log. Para o caso de comportamento não linear, usamos ajuste com uma exponencial dupla. O sinal foi detectado usando o mesmo sistema do experimento de luminescência com o detector de Silício e sem o lock-in, aliás esse foi substituído por um osciloscópio Tektronix, modelo TDS2024B.

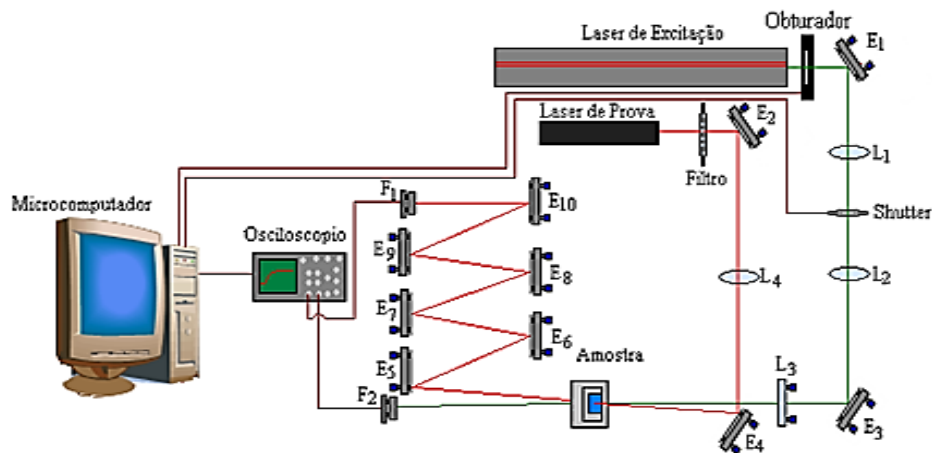
Figura 7.1 - Arranjo experimental para as medidas de luminescência, usando um laser Argônio em 465nm.



Fonte: AUTORA (2015).

As medidas de lente térmica foram realizadas na configuração de modo descasado com feixe duplo usando como excitação um laser de Ar^+ e como laser de prova um He-Ne em 632,8 nm. A excitação do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi em 457 nm enquanto a excitação do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ foi em 476 nm. O procedimento consiste em alinhar aos feixes de excitação e de prova, de tal forma que tenham a mesma altura em relação ao plano da mesa óptica. Depois são colocados lentes, espelhos, fotodiodo e o osciloscópio (Tektronix) a fim de captar as mudanças da amostra, tal como é mostrado na Figura 7.2.

Figura 7. 2 – Arranjo experimental para as medidas de Lente Térmica, na configuração de modo descasado.



Fonte: AUTORA (2015).

Para o desenvolvimento experimental de LT é necessário a determinação dos parâmetros geométricos do experimento, tais como w_e , w_p , Z_c , Z_1 , m e V , para possibilitar o ajuste dos dados experimentais com a teoria e assim obter as propriedades termo-ópticas. Para a medida dos parâmetros geométricos dos feixes do laser de prova e de excitação utilizamos um medidor de perfil da Coherent, modelo BM-7 Si, o qual já acompanha o software para aquisição dos dados. Mais detalhes sobre como obter esses parâmetros podem ser encontrados na tese de C. Jacinto [38]. Os parâmetros obtidos nas medidas da técnica de LT são apresentados na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Parâmetros geométricos usados nos experimentos de lente térmica.

	λ_e (nm)	λ_p (nm)	w (μ m)	m	Parâmetros Fixos
Laser Argônio	457	----	23,5	58,82	
Laser Argônio	476	----	23,97	56,48	V=1,73 Z _{0e} =22,78 cm Z _{op} =21,08 cm
Laser He-Ne	----	632,8	90,15	----	

Fonte: AUTORA (2015).

7.2 Resultados e Discussões

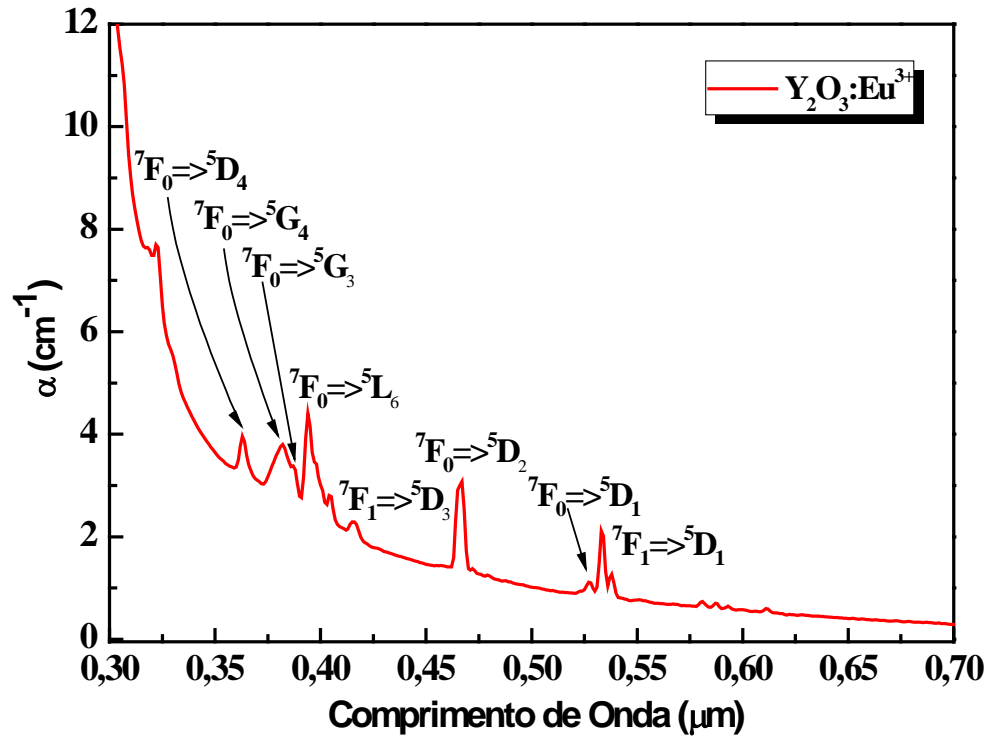
7.2.1 Cerâmica transparente de Y₂O₃: Eu³⁺

7.2.1.1 Espectroscopia óptica

A Figura 7.3 mostra o espectro de absorção no intervalo de 300 a 700 nm da cerâmica transparente de Y₂O₃ dopada com 1,0 mol% de Eu³⁺. As bandas de absorção correspondem às excitações do estado fundamental 7F_0 e o nível populado termicamente 7F_1 para estados excitados do íon Eu³⁺. Os picos de absorção em torno de 366, 382, 387, 394 e 467 nm correspondem às transições do estado fundamental 7F_0 para os estados excitados 5D_4 , 5G_4 , 5G_2 , 5L_6 e, 5D_2 , respectivamente.

A partir da Figura 7.3 foi feita uma análise com a teoria de Judd-Ofelt seguindo a seção 2.2, onde utilizamos o índice de refração da cerâmica Y₂O₃ de 1,82 e a concentração de íons na amostra de Y₂O₃: Eu³⁺ como $2,66 \times 10^{20}$ íons/cm³ para calcular as forças de oscilador. As áreas das bandas de absorção, os elementos de matriz das transições do estado fundamental e as forças de oscilador são apresentados na Tabela 7.3. Na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ correspondente a 527 nm, não foi necessário calcular sua área devido ao fato que o elemento de matriz desta transição é zero [45].

Figura 7.3 - Espectro de Absorção óptica da cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0mol% Eu^{3+} .



Fonte: AUTORA (2015).

Tabela 7.3- Valores das forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} , elemento de matriz do Eu^{3+} e áreas das bandas de absorção para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0mol% Eu^{3+} .

λ (nm)	Energia (cm^{-1})	Transição	Área ($cm^{-1}.s^{-1}$) $\times 10^{13}$	Elemento de matriz reduzida			Força do oscilador	
				$[U_2]^2$	$[U_2]^4$	$[U_2]^6$	F_{exp} ($\times 10^{-6}$)	F_{cal} ($\times 10^{-6}$)
527	18975	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	0	0	0	0	0	0
467	21413	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	1,3636	0,0008	0	0	1,931	1,831
394	25380	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	1,7565	0	0	0,0155	2,487	2,487
387	25839	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	1,5717	0,0006	0,0007	0	2,225	2,334
382	26178	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$	0,81228	0	0,0011	0	1,150	1,084

Fonte: AUTORA (2015).

Com os dados da Tabela 7.3, foi possível calcular os parâmetros de JO, mas, se comparamos eles com os da literatura [116], observamos que não concordam (ver Tabela 7.4). No entanto, é conhecido que a Teoria de JO não se aplica para todos os íons TRs e isso depende até mesmo da matriz onde ele se encontra. O Eu^{3+} é um exemplo disso e isso ocorre nesse íon, devido à sobreposição de suas transições e a contribuição misturada do dipolo magnético fazendo a análise de JO inconclusiva/errônea.

Tabela 7.4- Parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mostrando que os resultados não concordam com a literatura.

Parâmetros de JO	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [116] ($\times 10^{-20} \text{cm}^2$)
Ω_2	57,1	9,86
Ω_4	19,1	2,23
Ω_6	3,4	<0,32

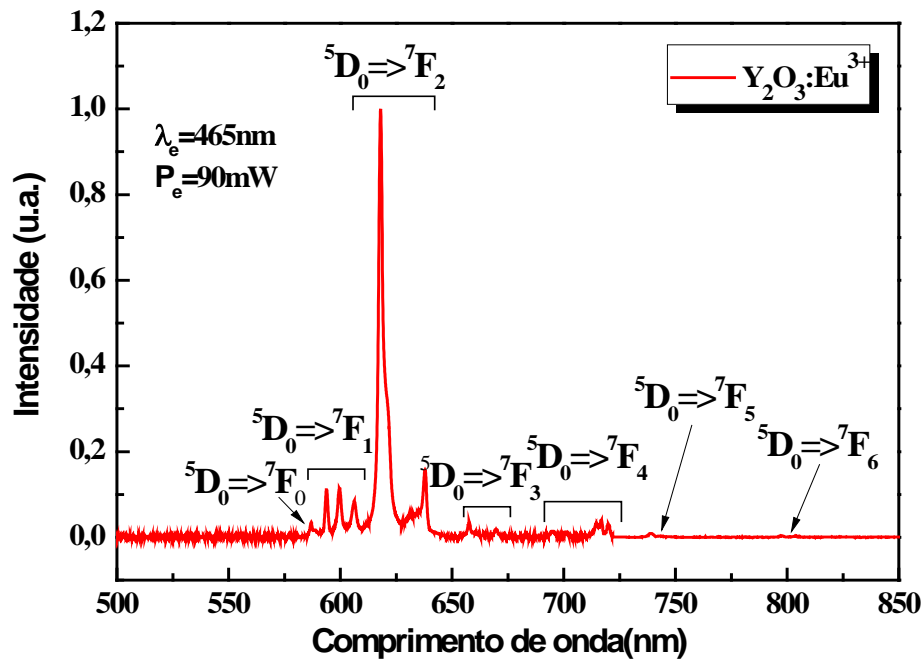
Fonte: AUTORA (2015)..

Um caminho alternativo para obter os parâmetros de intensidade de JO é através da análise das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ a 6) do espectro de emissão [155, 156]. A Figura 7.4 mostra tal espectro para o qual foi usada a excitação no nível 5D_2 com um laser de Argônio em 465nm.

Com ajuda de dados da literatura e com o espectro de absorção foi possível levantar o diagrama de níveis de energia, que é mostrado na Figura 7.5, no qual se observa que o nível 5D_0 é populado via decaimento não radiativo do nível 5D_2 , de onde são geradas todas as emissões. Dentre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$:

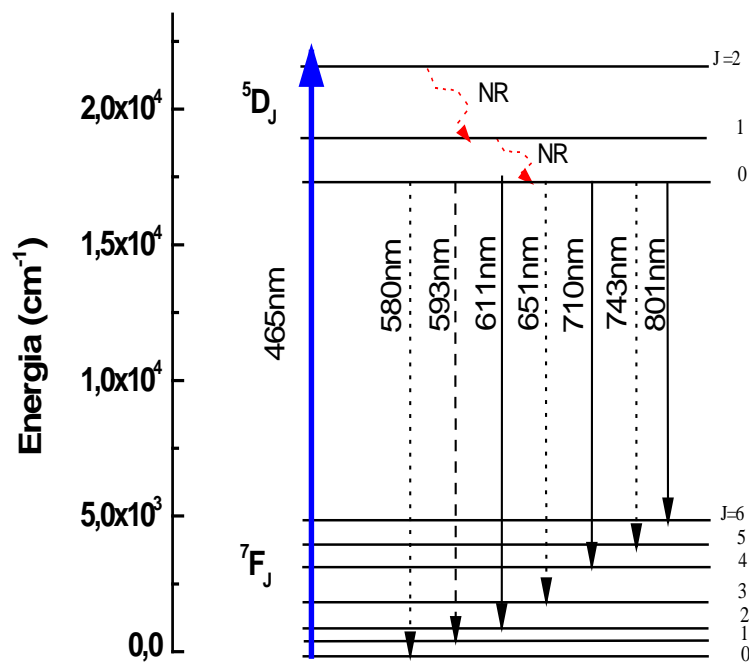
- as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,3,5}$ são proibidas tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético;
- a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é a única permitida por dipolo magnético e independente da matriz hospedeira;
- as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}$ são permitidas por dipolo elétrico e dependem somente dos parâmetros de intensidades de JO Ω_2, Ω_4 e Ω_6 [49].

Figura 7.4 - Espectro de emissão da cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0 mol% de Eu^{3+} , sob excitação em 465 nm.



Fonte: AUTORA (2015).

Figura 7.5 – Diagrama simplificado de níveis de energia para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0 mol% de Eu^{3+} . As linhas sólidas indicam transições por dipolo elétrico (DE); a linha tracejada indica transição por dipolo magnético (DM); e as linhas pontilhadas são as transições proibidas por DE e DM.



Fonte: AUTORA (2015).

É sabido que a intensidade de emissão (I) de uma dada transição é proporcional à área (S) sob a curva de emissão [155] e pode ser escrita como:

$$I = h\nu W_{radJ'} N' \propto S \quad (7.1)$$

onde $h\nu$ é a energia da transição, $W_{radJ'}$ é a taxa radiativa da transição e N' é a população do nível emissor 5D_0

Os parâmetros Ω_2, Ω_4 e Ω_6 podem ser calculados a partir da razão das áreas de cada curva de emissão relacionadas às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4,6}$ obtidas do espectro de emissão, e as razões das taxas radiativas W_{rad} , onde a taxa radiativa do dipolo magnético é conhecida através da seguinte relação [49, 155, 156]:

$$\frac{\int I_J d\nu}{\int I_1 d\nu} = \frac{W_{radJ'}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J]}{W_{radm1}[{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1]} = \frac{e^2}{S_{md,1}} \left(\frac{\nu_J}{\nu_1}\right)^3 \frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \Omega_\lambda U_\lambda^2 \quad (7.2)$$

Onde $S_{md,1} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \cdot \text{cm}^2$ [49] é a força do dipolo magnético da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} com frequência ν_1 ; $W_{radJ'}$ são as taxas de transições radiativas a serem calculadas usando a expressão acima e n é o índice de refração da amostra. ν_J ($J=2,4$ e 6) são as frequências das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$; e U_λ^2 são os elementos de matriz reduzidos do íon Eu^{3+} , para uma base LaF_3 [33]. Aplicando a equação (7.2) os parâmetros de intensidade de JO foram obtidos em boa concordância com a literatura [116], como mostrado na Tabela 7.5.

Tabela 7. 5- Comparação dos parâmetros de Judd Ofelt obtidos com os da literatura.

Parâmetros de JO	$Y_20_3: \text{Eu}^{3+}$ ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	$Y_20_3: \text{Eu}^{3+}$ [116] ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)
Ω_2	6,89	9,86
Ω_4	0,83	2,23
Ω_6	0,07	<0,32

Fonte: AUTORA (2015).

Usando a equação (7.2), podemos também calcular a taxa de probabilidade, como também as razões de ramificações e o tempo de vida radiativo, usando as equações descritas na seção 2,2 para a cerâmica transparentes $Y_2O_3:Eu^{3+}$, mostradas na tabela 7.6.

Tabela 7. 6 - Taxas de probabilidade, razões de ramificação e tempo de vida radiativo para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0 mol% de Eu^{3+} .

Transição ($^5D_0 \rightarrow \dots$)	λ (nm)	W_{rad} (s^{-1})	β (%)	τ_{rad} (ms)
7F_0	580	0	0	1,65
7F_1	593	87,12	14,35	
7F_2	611	488,67	80,47	
7F_3	651	0	0	
7F_4	710	29,12	4,79	
7F_5	743	0	0	
7F_6	801	2,39	0,39	

Fonte AUTORA (2015)

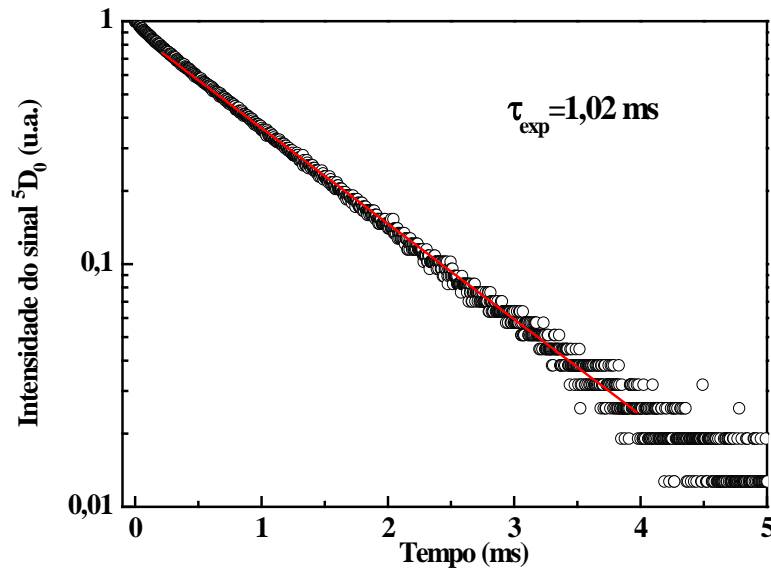
O decaimento da fluorescência do nível 5D_0 do íon Eu^{3+} sob excitação em 465 nm é mostrado na Figura 7.6, junto com o resultado de um melhor ajuste. O ajuste foi feito com uma função mono-exponencial, obtendo-se um tempo vida experimental de $\tau_{exp} = 1,02$ ms. Este valor está em excelente concordância com a literatura quando é comparado com o cristal [116].

Uma vez obtidos os tempos de vida radiativo e experimental, agora podemos calcular a eficiência quântica de fluorescência, que é dada pela razão dos tempos de vida experimental e radiativo em acordo com a seguinte equação:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (7.3)$$

Assim, a eficiência quântica de fluorescência do nível 5D_0 para o sistema $Y_2O_3: Eu^{3+}$ foi obtida como sendo $\eta = 0,62$.

Figura 7.6 - Tempo de vida do nível 5D_0 para cerâmica de Y_2O_3 dopada com 1,0 mol% Eu^{3+} . O comprimento de onda de emissão observado foi 628 nm e o comprimento de onda de excitação foi 465 nm.



Fonte: AUTORA (2015).

Para sistemas com um único estado/nível emissor, como é o caso do Eu^{3+} , a fração de energia absorvida que é convertida em calor (φ) é dada pela seguinte relação [50]:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (7.4)$$

Com

$$\frac{1}{\langle \lambda_{em} \rangle} = \sum_i \frac{\beta_i}{\lambda_i} \quad (7.5)$$

Para nosso sistema, o comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{exc} = 465$ nm e o comprimento de onda de emissão médio calculado foi $\langle \lambda_{em} \rangle = 613$ nm, portanto, a fração de energia absorvida convertida em calor da cerâmica $Y_2O_3:Eu^{3+}$ é $\varphi = 0,53$.

7.2.1.2 Espectroscopia de Lente Térmica

Com a técnica de LT nós podemos tentar obter as propriedades térmicas, como difusividade térmica, e termo-ópticas, como ds/dT e outras. A Figura 7.7 (a) apresenta o sinal de LT da cerâmica de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ sob excitação em 457 nm com uma potência de 295 mW. A linha sólida é o ajuste utilizando a equação de LT [157], fornecendo os valores de t_c e θ . O t_c nos fornece a difusividade térmica, que para a cerâmica $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foi obtido $D = 26,06 \times 10^{-3}$

cm²/s, o qual é o valor médio obtido de muitos transientes, como pode ser observado na Figura 7.7(b). Este valor é aproximadamente metade do valor reportado para um mono-cristal de Y₂O₃ dopado com 1,0 mol% de Nd (59x10⁻³ cm²/s) [158, 159]. O valor reduzido da difusividade térmica para as cerâmicas é um indicador que a cerâmica sob estudo contém grãos de tamanhos muito pequeno, o que aumenta a densidades de contornos de grãos [160]. Este aumento da densidade de contornos de grãos pode atuar como um centro espalhador de fônons propagando no interior da estrutura do Y₂O₃, reduzindo assim o caminho livre médio, que deve ser o responsável pela redução da difusividade térmica (*D*) da cerâmica sob estudo [160-163].

Na seção 3.6 nós apresentamos a equação analítica que descreve a variação temporal do sinal de LT no detector, que é usada como equação para ajustar os dados experimentais da LT, sendo:

$$\theta = -\frac{P_e A_e L}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT} \varphi \quad (7.6)$$

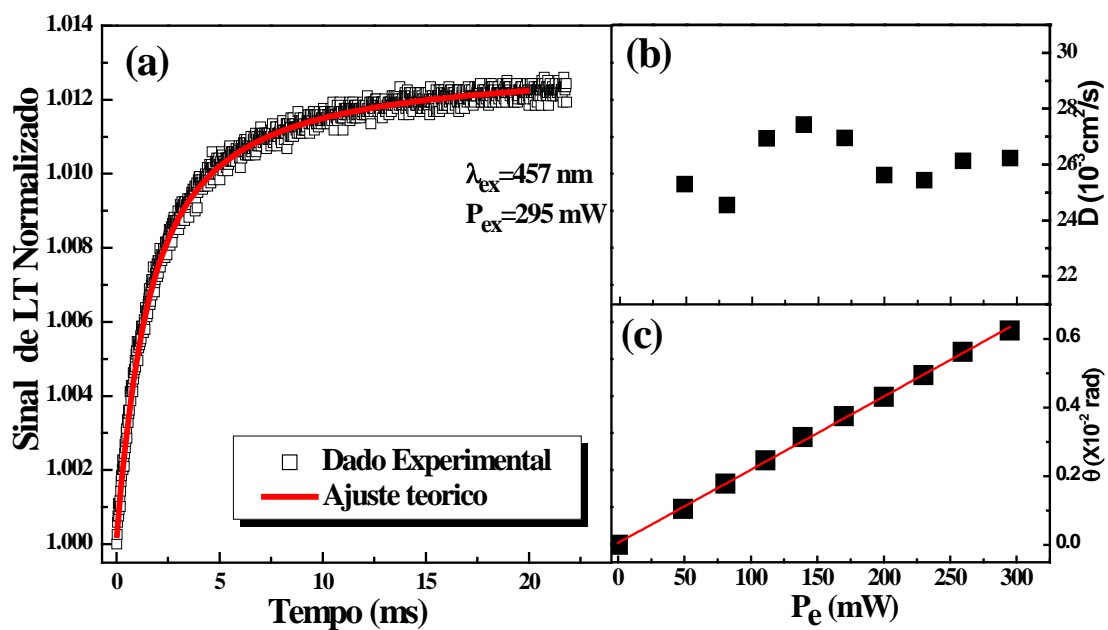
A equação (7.6) pode ser redefinida como uma mudança de fase normalizada pela potência absorvida ($P_{\text{abs}} = P_e A_e L$), dada por:

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_e A_e L} = C \cdot \varphi \quad (7.7)$$

onde $c = \frac{1}{K \lambda_p} \frac{ds}{dT}$ é uma constante que só depende da matriz hospedeira e do comprimento de onda do feixe de prova, ou seja, em princípio esse é um parâmetro da matriz e que independe do íon dopante e da concentração deste (desde que não sejam modificadores ou formadores de rede [164]. Assim, na Figura 7.7 (c) é apresentado o comportamento linear de θ com a potência de excitação, sendo $\theta/P_e = 0,044 \text{ W}^{-1}$. Sabendo que o coeficiente de absorção linear em 457 nm é de $A_e = 1,437 \text{ cm}^{-1}$, é possível calcular o parâmetro fototérmico usando a equação (7.7), pois a fase da LT normalizada por P_{abs} para amostra de Y₂O₃ dopada com 1,0 mol% de Eu³⁺ é $\Theta_{Eu} = 0,433 \text{ W}^{-1}$ e da seção anterior nós encontramos que $\varphi = 0,53$. Portanto, podemos obter a constante $C = 0,816 \text{ W}^{-1}$, que é um valor característico da matriz hospedeira Y₂O₃.

Por outro lado, se usamos os valores conhecidos da densidade $\rho = 5,03 \text{ g/cm}^3$ e calor específico $c_p = 0,44 \text{ J/g.K}$ da Y_2O_3 [165], obtemos a condutividade térmica da cerâmica como sendo de $k = 5,8 \text{ W/m.K}$. Este valor é também pequeno comparado ao reportado na literatura para monocristais de Y_2O_3 dopados com 1,0 mol% de Nd^{3+} e 3,0 mol% de Yb^{3+} cujos valores são de aproximadamente 13 W/m.K [159, 165]. O coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura também foi calculado e obtivemos $ds/dT = 2,98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que é um valor pequeno e excelente quando comparado com aqueles de vários materiais como outras cerâmicas, cristais e vidros [157, 166], sendo comparável apenas aos dos vidros fosfatos. O valor pequeno de ds/dT faz desse hospedeiro um excelente material atérmico com potencial para sistemas lasers de alta potência, ou para dispositivos que exijam distorções ópticas mínimas [167]. Outra característica muito importante é o valor da constante C que é esperado ser a menor possível, já que retrata a razão de ds/dT (desejável ter um valor próximo de zero - atérmico) com K (desejável ser o maior possível). Neste contexto, nosso hospedeiro Y_2O_3 apresenta melhores propriedades térmicas que a cerâmica e cristal de YAG, vidros fluoretos (como ZBLAN) e aluminossilicatos (como LSCAS) [157, 168].

Figura 7.7 – (a) Sinal de Lente térmica para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 1,0 mol% de Eu^{3+} sob excitação em 457 nm. b) difusividade térmica e (c) fase da lente térmica versus a potência de excitação.



Fonte: AUTORA (2015)..

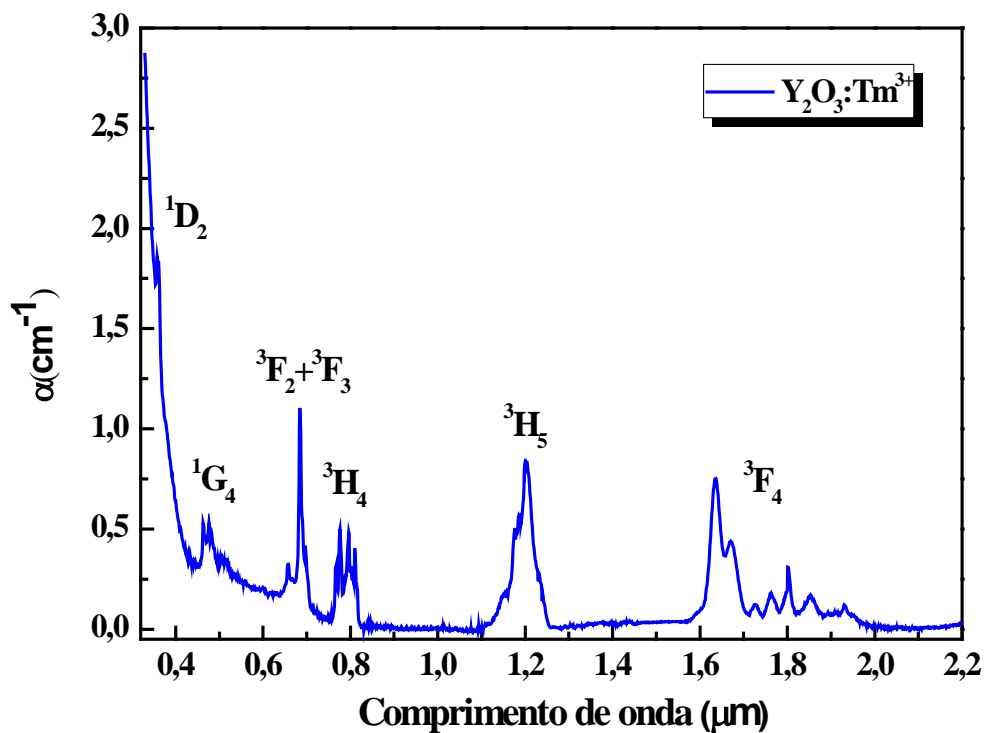
7.2.2 Cerâmica transparente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$

7.2.2.1 Espectroscopia Óptica

Medidas de absorção no visível e no infravermelho próximo foram obtidas no intervalo de 320 a 2300 nm na cerâmica de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$, como mostrado na Figura 7.8. Os picos de absorção em torno de 358, 463, 658, 684, 796, 1203 e 1635 nm correspondem às transições do estado fundamental $^3\text{H}_6$ aos estados excitados $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_2$, $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$ e $^3\text{F}_4$, respectivamente.

Da figura 7.8 calculamos as áreas de cada banda e usando-as na teoria de JO (segundo a seção 2.2), juntamente com a concentração de íons de Tm^{3+} na cerâmica $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ ($2,65 \times 10^{20}$ íons/ cm^3), obtivemos as forças de oscilador experimental e calculada. Na Tabela 7.7 apresentamos as áreas das bandas de absorção, os elementos de matriz das transições do estado fundamental para o íon Tm^{3+} e as forças de oscilador.

Figura 7.8 - Espectro de Absorção óptica da cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+}



Fonte: AUTORA (2015).

Tabela 7. 7- Valores das forças de oscilador experimental F_{exp} e calculada F_{cal} , elementos de matriz do Tm^{3+} e as áreas das bandas do espectro de absorção para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5mol% de Tm^{3+} .

λ (nm)	Energia (cm^{-1})	Transição	Área ($cm^{-1}.s^1$) $\times 10^{13}$	Elemento de matriz reduzida			Força de oscilador	
				$[U_2]^2$	$[U_2]^4$	$[U_2]^6$	F_{exp} ($\times 10^{-6}$)	F_{cal} ($\times 10^{-6}$)
1636	6113	$^3H_6 \rightarrow ^3F_4$	1,08578	0,5399	0,7261	0,2428	1,539	1,655
1203	8313	$^3H_6 \rightarrow ^3H_5$	1,15425	0,1075	0,2316	0,6388	1,133	0,843
796	12563	$^3H_6 \rightarrow ^3H_4$	1,17970	0,2337	0,1067	0,5890	1,673	1,664
684	14620	$^3H_6 \rightarrow ^3F_2$	0,79030	0	0,3166	1,0957	1,121	1,222
658	15198	$^3H_6 \rightarrow ^3F_3$					1,121	1,222
463	21598	$^3H_6 \rightarrow ^1G_4$	0,44907	0,0497	0,0764	0,0134	0,637	0,594
358	27933	$^3H_6 \rightarrow ^1D_2$	0,62399	0	0,2806	0,0928	0,885	0,849

Fonte: AUTORA (2015).

Com os dados da Tabela 7.7 foi possível calcular os parâmetros de JO, os quais estão em concordância com a literatura [169], como mostrado na Tabela 7.8.

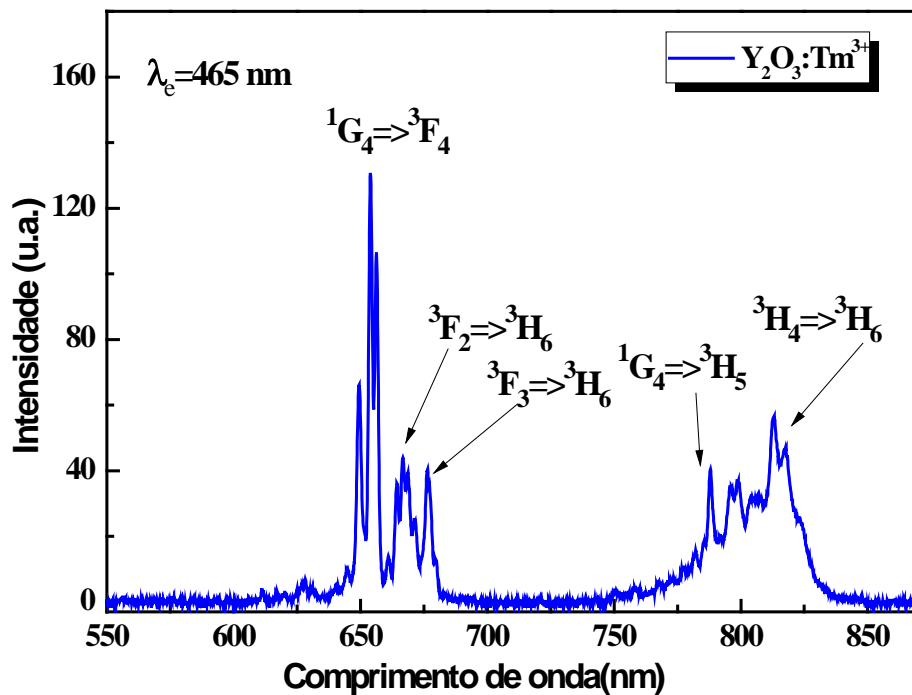
Tabela 7. 8– Parâmetros de Judd-Ofelt para o sistema cerâmica $Y_2O_3:Tm^{3+}$. Também é apresentado um resultado da literatura para comparação.

Parâmetros de JO	$Y_2O_3: Tm^{3+}$ ($\times 10^{-20} cm^2$)	$Y_2O_3: Tm^{3+[19]}$ ($\times 10^{-20} cm^2$)
Ω_2	2,47	4,57
Ω_4	0,59	0,97
Ω_6	0,29	0,94

Fonte: AUTORA (2015)..

Para se obter a emissão, a excitação foi realizada no nível 1G_4 , ou seja, usando um laser em 465 nm. Na Figura 7.9 é mostrado um espectro, junto com suas respectivas transições eletrônicas, onde foram observadas emissões no visível de três níveis diferentes: 1G_4 , 3F_2 e 3H_4 . Por outro lado, as emissões no infravermelho próximo não foram detectadas.

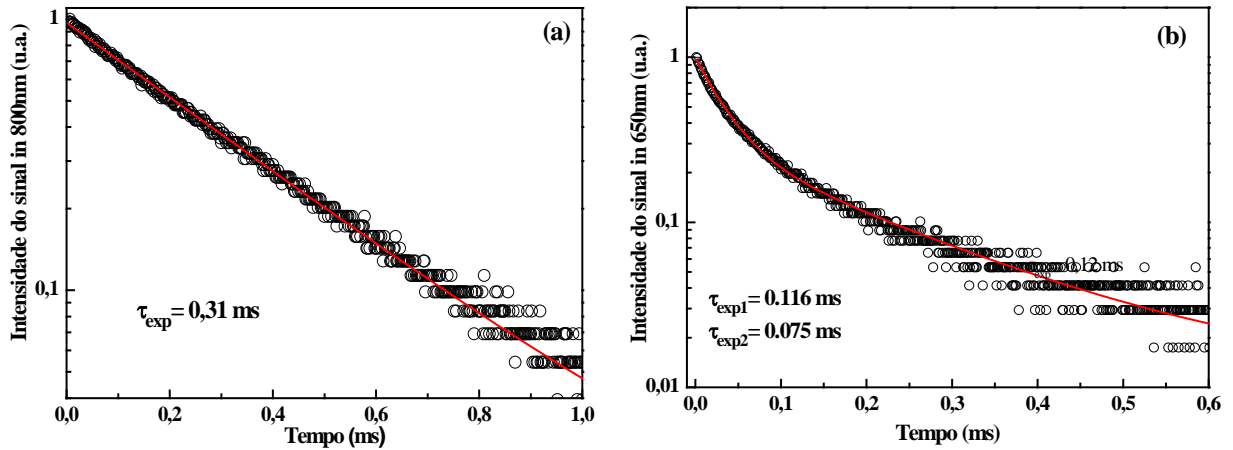
Figura 7.9 - Espectro de emissão da cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+} . O comprimento de onda de excitação é mostrado na figura.



Fonte: AUTORA (2015)..

Medidas de tempo de vida foram feitas para dois níveis de energia, observando as emissões em torno de 650 e 800nm (excitando o nível 1G_4 com 488 nm). O tempo de vida do nível 3H_4 , obtido analisando a transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ em torno de 800nm, de acordo com a Figura 7.10(a) pode ser descrito por uma função mono-exponencial. De fato, usando ajuste simples o tempo de vida de 310 μs foi obtido. Por outro lado, o tempo de vida do nível 1G_4 (transição $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ correspondente à emissão em torno de 650 nm), Figura 7.10(b), é o resultado de uma distribuição de tempos de relaxação e não pode ser ajustado por uma função mono-exponencial. No entanto, analisando com uma função exponencial dupla, obtivemos os tempos de vida de 75 e 116 μs .

Figura 7.10 - Decaimento da fluorescência em (a) 800 nm referente a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ e (b) em 650 nm referente as transições ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$, para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+} . O comprimento de onda de excitação usado foi 488 nm.

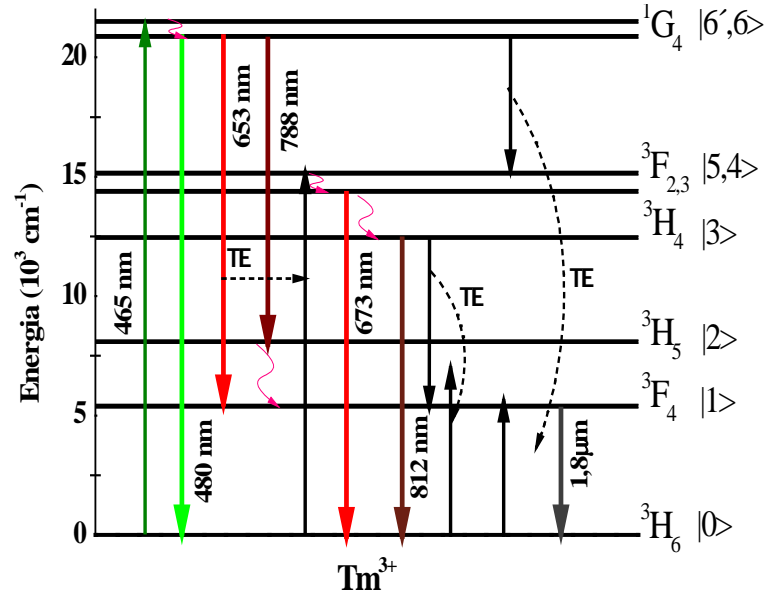


Fonte: AUTORA (2015).

A origem deste carácter não exponencial observado na Figura 7.10(b) é explicado usando o digrama simplificado de nível de energia do Tm^{3+} , mostrado na Figura 7.11, onde dois possíveis canais para a emissão em torno de 665 nm, com as transições ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ e ${}^3F_3 \rightarrow {}^3H_6$, são indicados. O tempo de vida mais curto foi atribuído ao nível 3F_3 devido ao menor gap de energia entre ele e o próximo nível mais baixo comparado ao nível 1G_4 com seu próximo inferior.

Os possíveis processos/transições envolvidas nas emissões do Tm^{3+} sob excitação em 465 nm são mostrados no diagrama simplificado de níveis de energia, mostrado na Figura 7.11, onde é observada a presença de três mecanismos de TE apontados por curvas tracejadas que envolvem o estado fundamental do íon Tm^{3+} e os níveis 1G_4 e 3H_4 . Esses processos de TE são ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4 : {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_2$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_2 : {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$, e ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4 : {}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$. As setas onduladas representam decaimentos por multifônons.

Figura 7.11 - Diagrama simplificado de níveis de energia do Tm^{3+} mostrando as prováveis transições envolvidas nas emissões sob excitação em 465 nm. Não foi detectada emissão em 1800 nm quando excitando em 465 nm.



Fonte: AUTORA (2015)..

Devido à presença de vários níveis emissores no Tm^{3+} sob excitação em 465 nm, é difícil fazer uma análise similar àquela feita no Eu^{3+} . Isso porque a expressão da fração de energia absorvida e convertida em calor para o Tm^{3+} envolve as eficiências quânticas de fluorescência dos vários níveis emissores, comprimentos de onda de excitação e emissões e as taxas de TE. No entanto, é possível deduzir a expressão para ele. O calor gerado por unidade de tempo e por unidade de volume, Q , baseado no diagrama de níveis apresentado na Figura 7.11, sob excitação em 465 nm, é dado por:

$$\begin{aligned}
 Q = & R_p n_0 (E_{ex} - E_{06'}) + W_{6'6}^{mp} n_{6'} (E_{6'0} - E_{60}) + W_{65}^{ET} n_6 (E_{65} - E_{01}) + W_{61}^{ET} n_6 (E_{61} - E_{05}) \\
 & + W_{54}^{mp} n_5 (E_{50} - E_{40}) + W_{43}^{mp} n_4 (E_{40} - E_{30}) + W_{31}^{ET} n_3 (E_{31} - E_{01}) + W_{21}^{mp} n_2 E_{21} \\
 & + W_{10}^{mp} n_1 E_{10}] \quad (7.8)
 \end{aligned}$$

em que E_{ij} é a diferença de energia entre os níveis i e j , R_p é a taxa de bombeio, W_{ij}^{ET} e W_{ij}^{mp} são respectivamente as taxas de TE e de decaimento por multifônons a partir do nível i para o nível j , e n_i é a população do i -ésimo nível.

As dinâmicas das populações dos níveis do Tm^{3+} , considerando a numeração na Figura 7.11, são descritas pelo seguinte sistema de equações de taxas:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{6'}}{dt} &= R_p n_0 - W_{6'6}^{mp} n_{6'} \\
\frac{dn_6}{dt} &= W_{6'6}^{mp} n_{6'} - \frac{n_6}{\tau_6} \\
\frac{dn_5}{dt} &= (W_{61}^{ET} + W_{65}^{ET}) n_6 - W_{54}^{mp} n_5 \\
\frac{dn_4}{dt} &= W_{54}^{mp} n_5 - \frac{n_4}{\tau_4} \\
\frac{dn_3}{dt} &= W_{43}^{mp} n_4 - \frac{n_3}{\tau_3} \\
\frac{dn_2}{dt} &= W_{62}^{rad} n_6 - W_{21}^{mp} n_2 \\
\frac{dn_1}{dt} &= 2W_{31}^{ET} n_3 + (W_{61}^{ET} + W_{65}^{ET}) n_6 + W_{21}^{mp} n_2 + W_{61}^{rad} n_6 - \frac{n_1}{\tau_1}
\end{aligned} \tag{7.9}$$

onde n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 e n_6 representam as populações dos estados ${}^3F_4, {}^3H_5, {}^3H_4, {}^3F_2, {}^3F_3$ e 1G_4 , respetivamente, W_{ij}^{rad} é a taxa de transição radiativa do nível i para o nível j .

As seguintes relações devem ser consideradas:

$$\begin{aligned}
\tau_6^{-1} &= W_6 + W_6^{ET} \\
\tau_4^{-1} &= W_4 + W_{43}^{mp} \\
\tau_3^{-1} &= W_3 + W_3^{ET} \\
W_6^{rad} &= W_{60}^{rad} + W_{61}^{rad} + W_{62}^{rad} \\
W_6^{ET} &= W_{65}^{ET} + W_{61}^{ET} \\
W_6^{ET} \tau_6 &= \eta_6^{TE} = 1 - \eta_6 = 1 - \frac{\tau_6}{\tau_6^{rad}} \\
W_{43}^{mp} \tau_4 &= \varphi_4 = 1 - \eta_4 \\
W_{31}^{TE} \tau_3 &= \eta_3^{TE} = 1 - \eta_3 = 1 - \frac{\tau_3}{\tau_3^{rad}} \\
W_{10}^{mp} \tau_1 &= 1 - \eta_1
\end{aligned} \tag{7.10}$$

A partir da solução no estado estacionário do conjunto de equações (7.9), e considerando as equações (7.10), encontramos a seguinte equação para Q:

$$Q = R_p n_0 E_{ex} \left\{ 1 - \eta_6 \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{60}} - \eta_4 (1 - \eta_6) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{40}} - \eta_3 (1 - \eta_6) (1 - \eta_4) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{30}} - 2\eta_1 (1 - \eta_6) (1 - \eta_4) (1 - \eta_3) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{10}} + \eta_{62} \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{21}} + \eta_{60} (1 - \eta_1) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{10}} \right\} \quad (7.11)$$

A eficiência de geração de calor φ pode ser obtida através da expressão $\varphi = Q/R_p n_0 E_{ex}$, a qual é dada por:

$$\varphi = 1 - \eta_6 \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{60}} - \eta_4 (1 - \eta_6) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{40}} - \eta_3 (1 - \eta_6) (1 - \eta_4) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{30}} - 2\eta_1 (1 - \eta_6) (1 - \eta_4) (1 - \eta_3) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{10}} + \eta_{62} \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{21}} + \eta_{60} (1 - \eta_1) \frac{\lambda_{ex}}{\lambda_{10}} \quad (7.12)$$

onde, $\tau_6 W_{62}^{rad} = \eta_{62}$ e $\tau_6 W_{60}^{rad} = \eta_{60}$ são as eficiências quânticas radiativas das transições $6 \rightarrow 2$ e $6 \rightarrow 0$, respectivamente.

Na seção anterior obtivemos os parâmetros de intensidade de JO para a cerâmica $Y_2O_3:Tm^{3+}$ como sendo $\Omega_2 = 2,47 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $\Omega_4 = 0,59 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $\Omega_6 = 0,290 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Usando esses valores, calculamos as taxas de probabilidade radiativas de cada transição do íon Tm^{3+} , as razões de ramificação e os tempos de vida radiativos dos estados 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3H_4 e 3F_4 . Como esses dados e os tempos de vida experimentais obtidos das medidas de decaimento de luminescência, foi possível obter as eficiências quânticas de fluorescência dos níveis 3F_3 e 3H_4 do Tm^{3+} . Na tabela 7.9 apresentamos os tempos de vida radiativos para as transições, razões de ramificação, tempo de vida experimental e as eficiências quânticas de vários níveis de energia.

Como todos os valores da equação (7.12) são conhecidos (ver Tabela 7.9) exceto η_1 , que é a eficiência quântica de fluorescência do nível 3F_4 emitindo em 1800 nm, a equação (7.12) se torna:

$$\varphi = 0,716 - 0,32\eta_1 \quad (7.13)$$

Esta relação pode ser usada para obter η_1 , se a carga térmica φ for conhecida e esse parâmetro pode ser obtido com a espectroscopia de LT. Cabe lembrar que a equação (7.13) é somente válida para a concentração de íons de Tm^{3+} estudada aqui.

Tabela 7. 9- Comprimentos de onda das transições, taxas radiativas por dipolo elétrico, razões de ramificação, tempos de vida radiativos, tempos de vida experimentais e eficiências quânticas de fluorescência para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+} .

Transição	λ (nm)	W_{ed} (s^{-1})	β (%)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	η
$^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	488	720,824	55,57	$\tau_6 = 0,771$	0,116	$\eta_6 = 0,151$
3F_4	653	75,888	5,78	$\tau_{60} = 1,389$		$\eta_{60} = 0,084$
3H_5	788	329,223	25,38			
3H_4	1159	142,591	10,99			
3F_3	1500	22,176	1,71			
3F_2	1640	6,444	0,57			
$^3F_2 \rightarrow ^3H_6$	666	221,318	24,58	$\tau_5 = 1,111$	-	-
3F_4	1060	572,069	63,53			
3H_5	1470	94.620	10,51			
3H_4	3920	12,418	1,38			
3F_3	17300	0,009	0			
$^3F_3 \rightarrow ^3H_6$	673	879,627	75,42	$\tau_4 = 0,857$	0,075	$\eta_4 = 0,088$
3F_4	1130	23,170	1,99			
3H_5	1606	261,202	22,39			
3H_4	5070	2,350	0,20			
$^3H_4 \rightarrow ^3H_6$	812	745,182	90,07	$\tau_3 = 1,209$	0,31	$\eta_3 = 0,256$
3F_4	1460	70,293	8,49			
3H_5	2350	11,896	1,44			
$^3F_4 \rightarrow ^3H_6$	1800	179,095	-	5,584	-	η_1

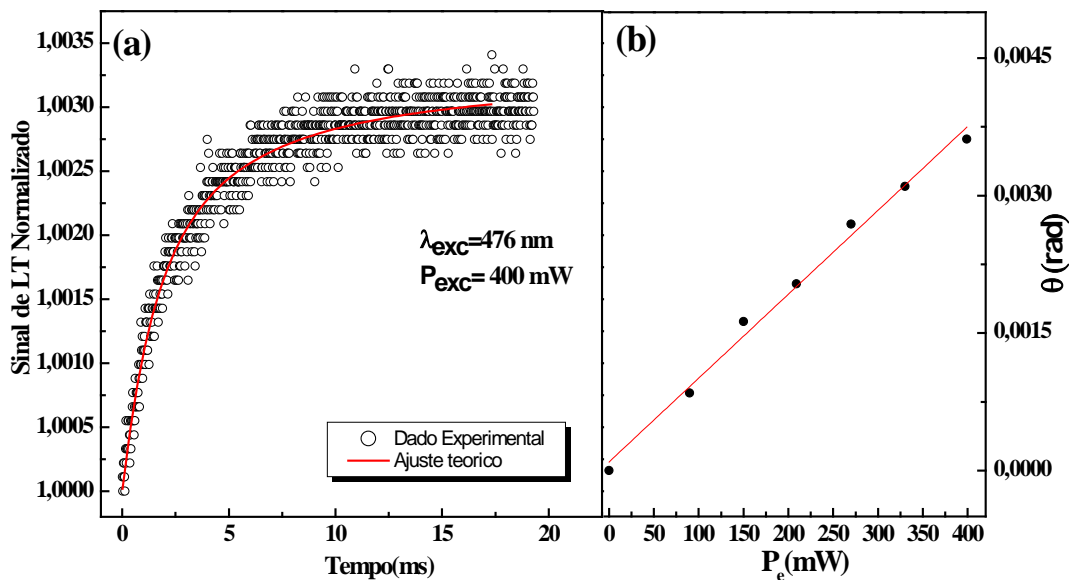
Fonte: AUTORA (2015).

7.2.2.2 Espectroscopia de Lente Térmica

A Figura 7.12(a) apresenta um típico sinal de LT normalizado para a amostra $Y_2O_3:Tm^{3+}$ sob excitação em 476 nm, para uma potência de excitação de 400 mW, enquanto a Figura 7.12(b) mostra o comportamento linear de θ com a potência de excitação, do qual foi encontrado $\theta/P_e = 0,0097 W^{-1}$. Sabendo que o coeficiente de absorção linear do Tm^{3+} na amostra $Y_2O_3:Tm^{3+}$ em 476 nm é de $A_e = 0,532 cm^{-1}$, podemos calcular o parâmetro fototérmico da equação (7.7), obtendo $\Theta_{Tm} = 0,365 W^{-1}$. Usando o valor da constante $C=0,816 W^{-1}$ obtido previamente com a amostra $Y_2O_3:Eu^{3+}$, que é uma constante característica da matriz Y_2O_3 , calculamos o valor da carga térmica $\varphi_{Tm} = 0,447$, para a

amostra dopada com Tm^{3+} . Substituindo este valor na equação (7.13), estimamos a eficiência quântica de fluorescência do nível emitindo em ~ 1800 nm como sendo $\eta_1 = 0,84$, que é relativamente alta para um nível com grandes possibilidades de migração de energia como é o caso do 3F_4 .

Figura 7.12 - (a) Sinal transiente típico de Lente térmica normalizado para a cerâmica Y_2O_3 dopada com 0,5 mol% de Tm^{3+} com excitação em 476 nm e 400 mW de potência de bombeio. (b) fase da lente térmica versus a potência de excitação.



Fonte: AUTORA (2015).

7.3 Conclusões do capítulo

Uma caracterização completa das cerâmicas transparentes de Y_2O_3 dopadas com Eu^{3+} e Tm^{3+} foi realizada. A partir de análise espectroscópica foi possível obter as propriedades ópticas das cerâmicas transparentes sob estudo. Aplicando a teoria tradicional de Judd Ofelt (JO) na amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$, foi possível obter os parâmetros de intensidades de JO. No entanto, para as cerâmicas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi necessário utilizar o espectro de emissão, por meio da expressão que relaciona as razões das áreas de cada transição do espectro de emissão com os parâmetros de intensidade de JO.

Com as medidas de lente térmica foi possível obter as propriedades térmicas da matriz cerâmica Y_2O_3 , tais como difusividade térmica ($D=26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$), condutividade térmica ($k=5,8 \text{ W/m.K}$) e o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura ($ds/dT=2,978 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Um valor relativamente pequeno comparado com a literatura, foi

obtido para a difusividade térmica e isto foi atribuído ao tamanho pequeno dos grãos levando a uma maior densidade de contornos de grãos, que atuam como centros espalhadores de fônons, reduzindo o caminho livre médio.

Por fim, os decaimentos da luminescência junto com os resultados da espectroscopia de lente térmica foram complementares para uma caracterização completa da cerâmica $Y_2O_3:Tm^{3+}$, especificamente porque possibilitaram a obtenção da eficiência quântica de fluorescência do nível 3F_4 do íon Tm^{3+} emitindo em 1800 nm, estimada em $\eta_1 = 0,84$.

8 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Atualmente a área de ciências de materiais tem ganhado muito destaque pelos avanços tecnológicos e possibilidades de geração de novas tecnologias. Nesse sentido, a otimização de materiais para aplicações específicas é um campo muito atraente, principalmente devido, dentre outras, às limitações existentes como, por exemplo, em geração e consumo de energia, capacidade de armazenamento e transmissão de dados, etc. Nesta tese, nós investigamos meios de otimizar as propriedades estruturais e espectroscópicas de materiais já relativamente bem conhecidos e de grande interesse da comunidade científica, principalmente por suas características. Diversas técnicas espectroscópicas foram exploradas e dentre elas podemos citar: difração de Raio-X, EDX, MEV, TEM, FTIR, Luminescência, etc.

Especificamente, nós sintetizamos estequiometricamente nanopartículas (NPs) de fluoreto de lantânio (LaF_3) codopadas com os íons terras-raras Yb/Ho e Yb/Tm usando o método de co-precipitação e investigamos os efeitos de tratamento térmico (TT) nas propriedades estruturais e espectroscópicas. Tratamentos térmicos, portanto, foram realizados em diferentes temperaturas indo de 300 a 900 °C e observamos que estes melhoram as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais e ópticas, principalmente as emissões no infravermelho médio. Inicialmente identificamos por meio de difração de Raios X, as fases cristalinas com o TT e encontramos que para temperaturas de TT até 500 °C a estrutura do LaF_3 é mantida e melhorada para todas as emissões indo do ultravioleta até o infravermelho. É importante dizer que amostras sem TT térmico não emitem na região do visível. Para temperaturas de TT acima de 500 °C ocorre uma mudança de estrutura e base transformando-se completamente na matriz LaOF com fase tetragonal (antes hexagonal) no TT de 900 °C. Essa mudança aumenta a energia de fônons da matriz e principalmente o tamanho dos nanocristais alcançando a escala de sub-micro. O TT também diminui a banda de O-H, favorecendo diversas emissões, principalmente as no infravermelho em torno de 1,8 e 2,0 μm . Ademais, as amostras LaOF apresentam uma diminuição do flúor, o que favorece o surgimento de poros superficiais, promovendo uma força adicional de interação elétron-fônon. Por fim, concluímos que o TT em 500 °C proporcionam as melhores condições estruturais e morfológica para as propriedades luminescentes dos íons Tm^{3+} e Ho^{3+} , principalmente em torno de 1,8 e 2,0 μm .

Uma vez conhecidos os efeitos dos TTs nas temperaturas de 500 e 900 °C, ou seja, a formação das estruturas LaF₃ e LaOF, respectivamente, resolvemos estudar os processos de transferência de energia envolvidos nos sistemas Yb/Ho e Yb/Tm, variando as concentrações de Ho e Tm nessas amostras. Obtivemos que as concentrações de íons ótimas para as emissões no infravermelho próximo das NPs de LaF₃:Yb/Ho são 4,0 mol% e 1,0 mol% de Ho³⁺ para as emissões em 1,2 e 2,0 μm, respectivamente. Por outro lado, as concentrações ótimas de Ho³⁺ na matriz LaOF:Yb/Ho são 0,5 e 1,0 mol% respectivamente para as emissões em 1,2 e 2,0 μm. Comparando as duas matrizes LaF₃ e LaOF, a emissão em 2,0 μm do Ho³⁺ decresce com a concentração no LaF₃ e aumenta no LaOF. No intervalo de 300 a 900nm, as emissões das NPs de LaF₃:Yb/Tm diminuem com a concentração, sendo mais eficiente na amostra de 0,5 mol% de Tm³⁺, enquanto que para as emissões em torno de 1,2, 1,5 e 1,8 μm as concentrações que apresentam maiores eficiências são respectivamente 3,0, 1,0 e 2,0 mol% de íons de Tm³⁺, e nestas mesmas concentrações resultados similares foram observados nas NPs de LaOF:10Yb/xTm. Processos de transferências de energias, principalmente relaxação cruzada e migração de energia são os responsáveis por tais comportamentos dessas emissões com a variação de concentrações de íons.

Sínteses de nanopartículas de LaF₃ usando precursores nitratos e cloretos foram feitas com intuito de investigarmos os efeitos do TT sobre tais e, de fato, concluímos que o uso de precursores nitratos ou cloretos na síntese de NPs de LaF₃, não apresentam diferenças significativas em suas propriedades estruturais, vibracionais e luminescentes, facilitando assim o uso de precursores nitratos ou cloretos de íons terras-raras para futuras pesquisas.

Nós também investigamos as propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de cerâmicas transparentes de Y₂O₃ mono-dopadas com Tm³⁺ e Eu³⁺. Essa cerâmica tem despertado muito interesse por suas características atraentes para lasers de alta potência, sistemas de proteção e dispositivos fotônicas a base de terras-raras. A partir das análises espectroscópicas e das medidas de lente térmica foi possível obter as propriedades ópticas e térmicas da matriz cerâmica Y₂O₃. As propriedades térmicas obtidas foram: a difusividade térmica $D=26,06 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, a condutividade térmica $k=5,8 \text{ W/m.K}$ e o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura $ds/dT=2,978 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Os decaimentos da luminescência junto com os resultados da espectroscopia de lente térmica foram complementares para uma caracterização completa da cerâmica Y₂O₃:Tm³⁺, possibilitando assim, a obtenção da eficiência quântica de fluorescência do nível ³F₄ do íon Tm³⁺ emitindo em 1800 nm, estimada em $\eta_1=0,84$.

Como perspectivas futuras, sugerimos:

- Analisar a dispersibilidade das nanopartículas de LaF_3 após o TT, pois vários trabalhos [71-73] foram publicados recentemente com aplicações em sistemas biológicas usando tal material sem TT e a dispersibilidade é algo muito importante em tais sistemas; o mesmo se aplica para a toxicidade desses materiais após o TT, embora espera-se que seja menos tóxico ainda.
- Um estudo do efeito do tratamento térmico com diferentes tempos nas temperaturas de 500, 700 e 900 °C, seria muito interessante com o intuito principal de reduzir tal tempo e otimizar a síntese de tais materiais.
- Esse material (LaF_3) já foi demonstrado ser muito promissor para aplicações como sistema multifuncional [71, 73]. Como foi demonstrado nesta tese que as emissões fluorescentes aumentam muito com o TT, recomenda-se explorá-la na segunda janela biológica, ou seja, as emissões dos íons na região de 1000 a 1400 nm para imagens térmicas e fluorescentes de sistemas diversos, principalmente biológicos, etc.

APÊNDICE

A. Método dos mínimos quadrados para obter os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

A forma para determinar os parâmetros de intensidade de JO Ω_λ é parecida à utilizada na teoria padrão de Judd. Assumindo que a equação (2.2) pode ser representada como uma relação linear para cada transição como [170]:

$$F_i = x_{2i}\Omega_2 + x_{4i}\Omega_4 + x_{6i}\Omega_6 \quad (\text{A.1})$$

onde os coeficientes x_2 , x_4 e x_6 são dados por:

$$\begin{aligned} x_{2i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{2i} \\ x_{4i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{4i} \\ x_{6i} &= \frac{8\pi^2 m(n^2+2)^2}{27nh} \frac{\nu}{2J+1} U_{6i} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Aplicando o método de mínimos quadrados para as forças de oscilador experimentais e teóricas, temos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} (\sum_i x_{2i}^2)\Omega_2 + (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_4 + (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}^2)\Omega_4 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_4 + (\sum_i x_{6i}^2) \end{cases} = \begin{cases} \sum_i x_{2i}f_i \\ \sum_i x_{4i}f_i \\ \sum_i x_{6i}f_i \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Utilizando o teorema de Kramer, os parâmetros de intensidade de JO são obtidos e expressos como:

$$\begin{aligned}\Omega_2 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} F_2 & X_{24} & X_{26} \\ F_4 & X_{44} & X_{46} \\ F_6 & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \\ \Omega_4 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{23} & F_2 & X_{24} \\ X_{24} & F_4 & X_{46} \\ X_{26} & F_6 & X_{66} \end{vmatrix} \\ \Omega_6 &= \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{23} & X_{24} & F_2 \\ X_{24} & X_{44} & F_4 \\ X_{26} & X_{46} & F_6 \end{vmatrix}\end{aligned}\tag{A.4}$$

Aqui os termos X_{jk} e F_j , com $j, k = 2, 4$ e 6 correspondem aos somatórios da equação (A.3) e são:

$$X_{jk} = \sum_i x_{ji} x_{ki} \text{ e } F_i = \sum_i x_{ji} f_i\tag{A.5}$$

Onde D equivale ao determinante da matriz formada pelos coeficientes de Ω_λ , no primeiro membro da equação (A.3), dada por:

$$D = \begin{vmatrix} X_{23} & X_{24} & X_{26} \\ X_{24} & X_{44} & X_{46} \\ X_{26} & X_{64} & X_{66} \end{vmatrix}\tag{A.6}$$

Esta forma para encontrar os parâmetros e JO é muito útil, pois permite o cálculo rápido desses parâmetros, usando um simples programa de cálculo numérico.

REFERÊNCIAS

1. **KUMAR, G.A.**, et al., *Optical Characterization of Infrared Emitting Rare-Earth-Doped Fluoride Nanocrystals and Their Transparent Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 2007. **19**(6): p. 1523-1528.
2. **SONG, H.**, et al., *Ultraviolet light- induced spectral change in cubic nano-crystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$* . Chemical Physics Letters, 2003. **372**(3-4): p. 368-372.
3. **NISHI, M.**, S. Tanabe, and e. al., *Optical telecommunication band fluorescence properties of Er^{3+} doped YAG nanocrystals synthesized by glycothermal method*. Optical Material 2005. **27**(4): p. 655-662.
4. **COLLINGRIDGE, D.**, et al., *Measurement of tumor oxygenation: a comparison between polarographic needle electrodes and a time-resolved luminescence-based optical sensor*. Radiation research, 1997. **147**(3): p. 329-334.
5. **LEZHNINA, M.M.**, R.H. Kaetkee, and U.H. Kynast, *Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides*. Optical Material, 2007. **30**(2): p. 264-272.
6. **PAN, Y.H.**, Q. Su, and e. al., *Synthesis and red luminescence of Pr^{3+} doped $CaTiO_3$ nanophosphor from polymer precursors*. J. Solid. State Chem., 2003. **174**(1): p. 69-73.
7. **JACOBSON, L.G.**, et al., *Fluoride Nanoscintillators*. Journal of Nanomaterials, 2011. **42**: p. 1-6.
8. **EVANICS, F.**, P.R. Diamente, and e. al, *Water-soluble GdF_3 and GdF_3/LaF_3 nanoparticles-physical characterization and NMR relaxation properties*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(10): p. 2499-2505.
9. **BRETON, C.**, et al., *The Epigenetic Impact Of In Utero Smoke Exposure In Later Life: A Genome-Wide Survey Of Site-Specific CPG Methylation In Asthmatics*. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 2011. **183**: p. A1005.
10. **WANG, F.**, et al., *One-pot synthesis of chitosan/ $LaF_3:Eu^{3+}$ nanocrystals for bioapplications*. Nanotechnology, 2006. **17**(5): p. 1527-1532.
11. **DIAMANTE, P.R.**, Van Veggel, and F.C.J.M., *Water-soluble Ln^{3+} -doped LaF_3 nanoparticles: retention of strong luminescence and potential as biolabels* Journal of Fluorescence 2005. **15**(4): p. 543-551.
12. **KONG, D.Y.**, Z.L. Wang, and Z.W. Lin, *Quan. Bio-functionalization of $CeF_3:Tb^{3+}$ nanoparticles* Nanotechnology 2007. **18**(7): p. Article ID 075601.
13. **LI, X.**, F. Zhang, and D. Zhao, *Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure*. Chem. Soc. Rev., 2015. **44**: p. 1346-1378.
14. **SOUZA, A.D.V.d.**, *Disertação em: Desenvolvimento de metodologia para fabricação de cerâmica de Y_2O_3 transparente*, in Ciências e Engenharia de Materiais. 2012, Universidade de São Paulo: São Carlos.

15. **FEDOROV, P.P.**, et al., *Nanofluorides*. Journal of Fluorine Chemistry, 2011. **132**(12): p. 1012-1039.
16. **WEAST, R.C.**, *Handbook of Chemistry and Physics* Vol. 84. 2003-2004, Florida, USA: CRC PRESS.
17. **JONES, A.P.**, F. Wall, and C.T. Williams, *Rare Earth Minerals. Chemistry, Origin and Ore Deposits*. . 1996, London: Chapman & Hall.
18. **BÜNZLI, J.C.G.** and A. Milicic Tang, *Solvation and anion interaction in organic solvents*. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 21. 1995, Amsterdam: Eds. Elsevier.
19. **MICHEL, J.F.** and DIGONNET, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and amplifiers*. First Edition ed. 1993, New York: Marcel Dekker.
20. **HUANG, C.**, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Application*. 2010, John Wiley & Sons: China.
21. **BECQUEREL, J.**, *Absorption bands of a crystal in a magnetic field*. Compt. Rend, 1906. **142**: p. 775-1133.
22. **BETHE, H.**, *Splitting of Terms in Crystals*. Ann. Phys, 1929. **3**: p. 133-206.
23. **KRAMERS, H.A.**, *Paramagnetic rotation of the plane of polarisation in uniaxial crystals of the rare earths*. Proc. Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam, 1929. **32**: p. 1176.
24. **BECQUEREL, J.**, *Theory of magneto-optical phenomena in crystals*. Z. Physik 1929. **58**: p. 205.
25. **POMA, P.**, *Dissertação de Mestrado: Preparação e caracterização termo-óptica do vidro Aluminosilicato de Cálcio dopado com Tm_2O_3* , in *Departamento de Física*. 2011, UEM: Maringá-Brasil.
26. **CAMARGO, A.D.**, *Tese de Doutorado: Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para laser Nd^{3+} e Tm^{3+}* . 2003, UFSCAR: São Carlos-Brasil.
27. **BAHAA, E.A.S.** and C.T. MALVIN, *Fundamentals of Photonics*. 2nd Edition ed. 1998, New York: JohnWiley & Sons.
28. **VLECK, J.W.V.**, *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids*. 1937. **41**(1).
29. **SIMPSON, D.A.**, *Tese of Doctor: Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass*. 2003, Victoria University: Australia.
30. **TRUONG, V.G.**, *Tese of Doctor: Thulium Spectroscopy in Sulphide Glasses for Optical Amplifier Application*. 2004, Université Claude Bernard- Lyon 1: França.
31. **DÍAZ, M.** and M.A. ROING, *Química Física 1*. 1997, Madrid-España: Albhama.
32. **ZHANG, K.**, A. K. Pradhan, and G.B. Loutts, *Enhanced luminescence and zise effects of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles and ceramics revealed by x rays and Raman scattering*. J. Opt. Soc. Am. B, 2004. **21**(10): p. 1804-1808.

33. **LIU, L.** and X. Chen, *Energy levels, fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu^{3+} in Gd_2O_3 nanocrystals*. *Nanotechnology*, 2007. **18**(25): p. 255704.
34. **ROBERT** , E.K., *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide*. Second ed. 2006, USA: Greenwood Press.
35. **CAMARGO, A.S.S.D.**, et al., *Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Tm^{3+} ions in gallium lanthanum sulfide glass*. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002. **14**(41): p. 9495-9505.
36. **DE SOUSA, D.F.M.**, *Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$* , in *IFSC. 2000*, IFSC/USP: São Carlos-SP.
37. **UDO, P.T.**, *Tese de Doutorado: Estudo das luminescência de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*. 2008, UEM: Maringá-PR.
38. **JACINTO, C.**, *Tese de Doutorado: Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers usando a Técnica de Lente Térmica*, in *Instituto da Física de São Carlos*. 2006, Universidade de São Paulo: SP.
39. **JUDD, B.R.**, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. *Physical Review*, 1962. **127**(3): p. 750-761.
40. **OFELT, G.S.**, *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **37**(3): p. 511-520.
41. **NAGAI, H.**, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Vol. 25. 1998, USA. 27.
42. **DIEKE, G.H.** and H.M. Crosswhite, *The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths*. *Applied Optics*, 1963. **2**(7): p. 675-686.
43. **CARNALL, W.T.**, *Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1979, Elsevier. p. 171-208.
44. **WEBER, M.J.**, *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er^{3+} in LaF_3* . *Physical Review*, 1967. **157**(2): p. 262-271.
45. **CARNALL, W.T.**, P.R. Fields, and K. Rajnak, *Electronic Energy Levels of Trivalent Lanthanide Aquo Ions .IV. Eu^{3+}* . *Journal of Chemical Physics*, 1968. **49**(10): p. 4450-4455.
46. **CARNALL, W.T.**, P.R. Fields, and K. Rajnak, *Spectral Intensities of Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution .II. Pm^{3+} Sm^{3+} Eu^{3+} Gd^{3+} Tb^{3+} Dy^{3+} and Ho^{3+}* . *Journal of Chemical Physics*, 1968. **49**(10): p. 4412-4423.
47. **WEBER, M.J.**, *Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate*. *Physical Review B*, 1973. **8**(1): p. 54-64.
48. **ADADUROV, A.F.**, et al., *Plastic scintillators with beta-diketone Eu complexes for high ionizing radiation detection*. *Applied Radiation and Isotopes*, 2011. **69**(10): p. 1475-1478.
49. **WERTS, M.H.V.**, R.T.F. Jukes, and J.W. Verhoeven, *The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002. **4**(9): p. 1542-1548.

50. **OLIVEIRA, S.L.**, *Tese de Doutorado: Investigação espectroscópica de sistemas vítreos dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+}* , in *IFSC. 2004*, IFSC/USP: São Carlos-SP.
51. **RISEBERG, L.A.** and H.W. Moos, *Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals*. *Physical Review*, 1968. **174**(2): p. 429-438.
52. **ABBAS, M.M.**, T. Kostiuk, and K.W. Ogilvie, *Infrared upconversion for astronomical applications*. *Applied Optics*, 1976. **15**(4): p. 961-970.
53. **AUZEL, F.**, *Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids*. *Chemical Reviews*, 2004. **104**(1): p. 139-173.
54. **AUZEL, F.**, *Multiphonon-Assisted Anti-Stokes and Stokes Fluorescence of Triply Ionized Rare-Earth Ions*. *Journal of Luminescence*, 1976. **12**(1): p. 715-722.
55. **BONNEVILLE, R.** and F. Auzel, *2nd Harmonic-Generation in Rare-Earth Ion Doped Nonlinear Crystal*. *Optics Communications*, 1976. **18**(1): p. 51-51.
56. **JOUBERT, M.F.**, *Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials*. *Optical Materials*, 1999. **11**(2-3): p. 181-203.
57. **JACINTO, C.**, et al., *Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd^{3+} -doped materials*. *Optics Express*, 2005. **13**(6): p. 2040-2046.
58. **JACINTO, C.**, et al., *Energy transfer upconversion determination by thermal-lens and Z-scan techniques in Nd^{3+} -doped laser materials*. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2009. **26**(5): p. 1002-1007.
59. **LI, H.**, H. Wang, and L. Wang, *Synthesis and sensing application of highly luminescent and water stable polyaspartate functionalized LaF_3 nanocrystals*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013. **1**(6): p. 1105-1110.
60. **TABATABAEE, F.**, et al., *Near infrared-to-visible up-conversion luminescence ion hydrothermally derived $LaF_3:Yb^{3+}$, Re^{3+} ($RE=Er, Ho$) nanophosphors.*, in *Optic. for Solar Energy*. 2013: Tucson, Arizona United State. p. 3-7.
61. **BAI, X.**, et al., *Concentration-controlled emission in $LaF_3:Yb^{3+}/Tm^{3+}$ nanocrystals: switching from UV to NIR regions*. *Journal of Materials Chemistry*, 2012. **22**(47): p. 24698-24704.
62. **PICHAANDI, J.**, F.C. van Veggel, and M. Raudsepp, *Effective control of the ratio of red to green emission in upconverting LaF_3 nanoparticles codoped with Yb^{3+} and Ho^{3+} ions embedded in a silica matrix*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009. **2**(1): p. 157-164.
63. **SCHEPS, R.**, *Upconversion laser processes*. *Progress in Quantum Electronics*, 1996. **20**(4): p. 271-358.
64. **JACOBSON, L.G.**, et al., *Preparation and Characterization of Rare Earth Doped Fluoride Nanoparticles*. *Materials*, 2010. **3**(3): p. 2053-2068.
65. **JAIN, P.K.**, I.H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed, *Au nanoparticles target cancer*. *nano today*, 2007. **2**(1): p. 18-29.

66. **POPOVTZER, R.**, et al., *Targeted Gold Nanoparticles enable Molecular CT Imaging of Cancer*. Nano letters, 2008. **8**(12): p. 4593-4596.
67. **CHATTERJEE, D.K.**, A.J. Rufaihah, and Y. Zhang, *Upconversion fluorescence imaging of cells and small animals using lanthanide doped nanocrystals*. Biomaterials, 2008. **29**(7): p. 937-943.
68. **LEI, Y.**, et al., *Upconversion luminescence, intensity saturation effect, and thermal effect in $Gd_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanowires*. The Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(17): p. 174710.
69. **DONG, B.**, et al., *Optical thermometry through infrared excited green upconversion emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} codoped Al_2O_3* . Applied Physics Letters, 2007. **90**(18): p. 181117.
70. **VETRONE, F.**, et al., *Temperature Sensing Using Fluorescent Nanothermometers*. Acs Nano, 2010. **4**(6): p. 3254-3258.
71. **ROCHA, U.**, et al., *Nd^{3+} doped LaF_3 nanoparticles as self-monitored photo-thermal agents*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(5): p. 053703.
72. **ROCHA, U.**, et al., *Subtissue Thermal Sensing Based on Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles*. Acs Nano, 2013. **7**(2): p. 1188-1199.
73. **ROCHA, U.**, et al., *Neodymium-Doped LaF_3 Nanoparticles for Fluorescence Bioimaging in the Second Biological Window*. Small, 2014. **10**(6): p. 1141-1154.
74. **WANG, L.**, P. Li, and Y. Li, *Down- and Up-Conversion Luminescent Nanorods*. Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3304-3307.
75. **SUDARSAN, V.**, et al., *Surface Eu^{3+} ions are different than "bulk" Eu^{3+} ions in crystalline doped LaF_3 nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(13): p. 1332-1342.
76. **MAI, H.-X.**, et al., *High-Quality Sodium Rare-Earth Fluoride Nanocrystals: Controlled Synthesis and Optical Properties*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(19): p. 6426-6436.
77. **ARMELAO, L.**, et al., *Luminescent Properties of Eu-Doped Lanthanum Oxyfluoride Sol-Gel Thin Films*. J. Phys. Chem., 2009. **113**: p. 14429-14434.
78. **SINGH, A.K.**, et al., *Photon avalanche upconversion and pump power studies in $LaF_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ phosphor*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2011. **104**(4): p. 1035-1041.
79. **ZHANG, X.**, T. Hayakawa, and H. Nogami, *Size-dependence of $LaF_3:Eu^{3+}$ nanocrystals on Eu^{3+} photo-luminescence intensity*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2009. **1**(1): p. 012021.
80. **SUYVER, J.F.**, et al., *Upconversion spectroscopy and properties of $NaYF_4$ doped with Er^{3+} , Tm^{3+} and/or Yb^{3+}* . Journal of Luminescence, 2006. **117**(1): p. 1-12.
81. **HU, H.**, et al., *Hydrothermal synthesis of hexagonal lanthanide-doped LaF_3 nanoplates with bright upconversion luminescence*. Nanotechnology, 2008. **19**(37): p. 375702.

82. **MAJIDIYAN, M.**, et al., *Optical Properties of the Tysonite Phase of LaF₃ Compound in the Ground State by First Principles Calculation*. International Journal of Emerging Thechnology and Advanced Engineering, 2012. **2**(9): p. 546-550.
83. **SELVASEKARAPANDIAN, S.**, et al., *Structural Composition Analysis of LaF₃ thin Films suitable for Oxigen Sensor*, in *Proceedings of the 1st International Discussion Meeting on Superionic Consctor Physics*, J. Kawamura, et al., Editors. 2007, World Scientific Publishing Co.: USA. p. 10-14.
84. **ZHU, B.**, et al., *Thermal annealing of LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals synthesized by a solvothermal method and their luminescence properties*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013. **66**(1): p. 126-132.
85. **HÖLSÄ, J.**, *Effect of Non-stoichiometry on the Luminescence Properties of Lanthanum Oxyfluorides*. Acta Chem. Scand 1991. **45**: p. 583-587.
86. **YAN, C.H.**, C. Zhang, and L.D. Sun, *Synthesis of Rare Earth Nanomaterials*, in *Rare Earth Nanotechnology*, T.T.Y. Tan, Editor. 2012, CRC Press: Singapore. p. 1.
87. **AHMED, S.** and M. Ahsan, *Synthesis of Ca-hydroxyapatite bioceramic from egg shell and its characterization*. Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, 2008. **434**: p. 501-512.
88. **GNANASAMMANDHAN, M.K.** and Y. Zhang, *Rare Earth Nanomaterials in Fluorescence Microscopy*, in *Rare Earth Nanotechnology*, T.T.Y. Tan, Editor. 2012, CRC Press: Singapore. p. 83.
89. **LAMER, V.K.** and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. Journal of the American Chemical Society, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
90. **PHAOMEL, G.**, *Tese of Doctor: Studies on Phisicochemical and Structural properties of some doped La-compounds in mexed aqueous media* 2011, Manipur University Canchipur, Imphal -3.
91. **ZHU, X.**, et al., *Redispersible and water-soluble LaF₃:Ce,Tb nanocrystals via a microfluidic reactor with temperature steps*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(42): p. 5060-5062.
92. **FEDOROV, P.P.**, et al., *Coprecipitation from aqueous solutions to prepare binary fluorides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **56**(10): p. 1525-1531.
93. **MARTIN, N.**, et al., *Preparation of fluorides at 80 °C in the NaF-(Y, Yb, Pr)F₃ system*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 125-128.
94. **STOUWDAM, J.W.** and F.C.J.M. van Veggel, *Near-infrared emission of redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ doped LaF₃ nanoparticles*. Nano Letters, 2002. **2**(7): p. 733-737.
95. **YI, G.-S.** and G.-M. Chow, *Rare-Earth Doped LaF₃ Nanocrystals for Upconversion Fluorescence*. 2006.
96. **BARSOUM, M.**, *Fundamentals of Ceramics (Series in Materials Science and Engineering)*. 2003, New York: Taylor & Francis Group.
97. **KINGERY, W.D.**, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, ed. 2nd. 1976.

98. SANDS, J.M., et al., *Modelling transparent ceramics to improve military armour*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 261-266.
99. JOHNSON, R., et al., *Transparent Polycrystalline Ceramics: An Overview*. Trans. of the Indian Ceram. Soc., 2012. **71**(2): p. 73-85.
100. COBLE, R.L., *Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(5): p. 787-792.
101. WEI, G.C., *Transparent ceramic lamp envelope materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(17): p. 3057-3065.
102. PATEL, P.J., et al. *Transparent ceramics for armor and EM window applications*. 2000.
103. LUPEI, V., A. Lupei, and A. Ikesue, *Transparent polycrystalline ceramic laser materials*. Optical Materials, 2008. **30**(11): p. 1781-1786.
104. GRESKOVICH, C. and S. Duclos, *CERAMIC SCINTILLATORS*. Annual Review of Materials Science, 1997. **27**(1): p. 69-88.
105. IKESUE, A., et al., *Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 1033-1040.
106. KAMINSKII, A.A., *Laser crystals and ceramics: recent advances*. Laser & Photonics Reviews, 2007. **1**(2): p. 93-177.
107. IKESUE, A. and Y.L. Aung, *Ceramic laser materials*. Nature Photonics, 2008. **2**(12): p. 721-727.
108. KRELL, A., T. Hutzler, and J. Klimke, *Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(2): p. 207-221.
109. APETZ, R. and M.P.B. van Bruggen, *Transparent alumina: A light-scattering model*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 480-486.
110. SERIVALSATIT, K., et al., *Synthesis, processing, and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2010. **93**(5): p. 1320-1325.
111. SERIVALSATIT, K., et al., *Nanograined highly transparent yttria ceramics*. Optics Letters, 2009. **34**(7): p. 1033-1035.
112. WEN, L., et al., *Solution-based processing of Y₂O₃ nanopowders yielding transparent ceramics*. Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials, 2006. **21**(3): p. 539-546.
113. JACOBSON, L.G., et al. *Optical and structural characterization of nanostructured Y₂O₃:Tb*. 2006.
114. CHAPMAN, M.G., et al., *Luminescence and scintillation enhancement of Y₂O₃:Tm transparent ceramic through post-fabrication thermal processing*. Journal of Luminescence, 2015. **165**: p. 56-61.

115. **HOU, X.R.**, et al., *Effect os ZrO₂ on the sinterability and spectral properties of (Yb_{0.05}Y_{0.95})₂O₃ transparent ceramic*. *Optic. Mater.*, 2010. **32**(9): p. 920-923.
116. **WEBER, M.J.**, *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y₂O₃*. *Physical Review*, 1968. **171**(2): p. 283-291.
117. **PETERMANN, K.**, et al., *Rare-earth-doped sesquioxides*. *Journal of Luminescence*, 2000. **87–89**(0): p. 973-975.
118. **CULLITY, B.D.**, *Elements of X-ray Diffraction*. 1959, USA.
119. **REIMER, L.** and H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy*. Fifth Edition ed. 2008, New York, USA.
120. **DEDAVID, B.A.**, C.I. Gomes, and G. Machado, *Microscopia Electronica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. 2007, Porto Alegre: EDIPUCRS.
121. **STUART, B.**, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2004, New York.
122. **RODRIGUES, A.D.G.** and J.C. Galzerani, *Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2012. **34**: p. 1-9.
123. **SOUZA, F.D.B.**, et al., *Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte*. *Revista Brasileira de Medicina do Esporte*, 2003. **9**: p. 388-395.
124. **GORDON, J.P.**, et al., *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. *Journal of Applied Physics*, 1965. **36**(1): p. 3-&.
125. **GORDON, J.P.**, et al., *Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples*. *Journal of Applied Physics*, 1965. **36**(1): p. 3-8.
126. **PEDREIRA, P.R.B.**, *Tese de Doutorado: Desenvolvimento de um protótipo de lente térmica resolvida no tempo para estudos de líquidos em consições transitórias em tempo real in Departamento de Física*. 2005, Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR.
127. **SHEN, J.**, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry*. *Chemical Physics*, 1992. **165**(2-3): p. 385-396.
128. **ARESTEGUI, O.**, *Dissertação de Mestrado: Caracterização Termo-Óptica de Polímeros em função da temepatura via Espectroscopia de Lente Térmica e Espelho Térmico*, in *Departamento de Física*. 2011, Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR.
129. **SHELDON, S.J.**, L.V. Knight, and J.M. Thorne, *Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model*. *Applied Optics*, 1982. **21**(9): p. 1663-1669.
130. **FALCÃO, E.A.**, et al., *A utilização da técnica de lente térmica para a análise das propriedades térmicas de materiais transparentes*. *Cerâmica*, 2009. **55**: p. 337-340.
131. **ZHOU, J.**, et al., *Study on an antiwear and extreme pressure additive of surface coated LaF₃ nanoparticles in liquid paraffin*. *Wear*, 2001. **249**(5): p. 333-337.

132. **STOUWDAM, J.W.**, et al., *Lanthanide-doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(24): p. 4604-4616.
133. **HÖLSÄ, J.**, et al., *Characterization of the non-stoichiometry in lanthanum oxyfluoride by FT-IR absorption, Raman scattering, X-ray powder diffraction and thermal analysis*. Polyhedron, 1997. **16**(19): p. 3421-3427.
134. **CARUSO, F.**, et al., *Multilayer Assemblies of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles on Decomposable Colloid Templates*. Advanced Materials, 2001. **13**(14): p. 1090-1094.
135. **GAO, D.L.**, et al., *Luminescence enhancement and quenching by codopant ions in lanthanide doped fluoride nanocrystals*. Nanotechnology, 2011. **22**(17): p. 175702.
136. **LUO, Y.**, Z. Xia, and L. Liao, *Phase formation evolution and upconversion luminescence properties of LaOF:Yb³⁺/Er³⁺ prepared via a two-step reaction*. Ceramics International, 2012. **38**: p. 6907-6910.
137. **XIA, Z.** and P. Du, *Synthesis and upconversion luminescence properties of CaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ nanoparticles obtained from SBA-15 template*. Materials Research Society, 2010. **25**(10): p. 2035-2041.
138. **SHANG, M.**, et al., *LaOF : Eu³⁺ nanocrystals: hydrothermal synthesis, white and color-tuning emission properties*. Dalton Transactions, 2012. **41**(18): p. 5571-5580.
139. **GAURKHEDE, S.G.**, et al., *Synthesis of hexagonal LaF₃:Nd³⁺, Sm³⁺ nanocrystals and studies of NLO properties*. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2013. **4**(2): p. 241-246.
140. **GAO, D.L.**, et al., *Rare-earth doped LaF₃ hollow hexagonal nanoplates: hydrothermal synthesis and photoluminescence properties*. Crystengcomm, 2014. **16**(30): p. 7106-7114.
141. **SARAKOVSKIS, A.**, et al., *Up-conversion processes in NaLaF₄:Er³⁺*. Optical Materials, 2009. **31**(10): p. 1517-1524.
142. **SALES, T.O.**, *Dissertação de Mestrado: Influência de tratamento térmico nas propriedades estruturais e ópticas de nanocristais de LaF₃ co-dopados com Yb³⁺/Er³⁺*, in Instituto de Física. 2015, Universidade Federal de Alagoas: Maceió-AL.
143. **LI, G.**, et al., *Facile synthesis, growth mechanism and luminescence properties of uniform La(OH)₃:Ho³⁺/Yb³⁺ and La₂O₃:Ho³⁺/Yb³⁺ nanorods*. The Royal Society of Chemistry, 2010. **12**: p. 4208-4216.
144. **RAMASAMY, P.**, P. Manivasakan, and J. Kim, *Upconversion nanophosphors for solar cell applications*. RSC Advances, 2014. **4**(66): p. 34873-34895.
145. **YADAV, R.S.**, R.K. Verma, and S.B. Rai, *Intense white light emission in Tm³⁺/Er³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃-ZnO nano-composite*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. **46**(27): p. 275101.
146. **YOUNG, R.A.**, *The Rietveld Method*. 1995.
147. **FERGUS, J.W.**, *Crystal structure of lanthanum oxyfluoride*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(4): p. 267-269.

148. **LIAROKAPIS, E.**, E. Anastassakis, and G.A. Kourouklis, *Raman study of phonon anharmonicity in LaF₃*. Physical Review B, 1985. **32**(12): p. 8346-8355.
149. **HÖLSÄ, J.**, B. Piriou, and M. Räsänen, *IR- and Raman-active normal vibrations of rare earth oxyfluorides, REOF; RE=Y, La, and Gd*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1993. **49**(4): p. 465-470.
150. **LU, J.R.**, et al., *Nd³⁺:Y₂O₃ ceramic laser*. J. Appl. Phys., 2001. **40**(12A): p. 1277-1279.
151. **FUKABORI, A.**, et al., *Optical and scintillation characteristics of Y₂O₃ transparent ceramic*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**(7).
152. **FUKABORI, A.**, et al., *Growth of Tm³⁺-Doped Y₂O₃, Sc₂O₃, and Lu₂O₃ Crystals by the Micropulling down Technique and Their Optical and Scintillation Characteristics*. Crystal Growth & Design, 2011. **11**(6): p. 2404-2411.
153. **FUKABORI, A.**, et al., *Correlation between crystal grain sizes of transparent ceramics and scintillation light yields*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 2119-2123.
154. **CHEN, I.W.** and X.H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*. Nature, 2000. **404**(6774): p. 168-171.
155. **UMA, M.D.**, et al., *Emission properties of Eu³⁺ ions in alkali tellurofluorophosphate glasses*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(10–11): p. 1690-1694.
156. **ADADUROV, A.**, et al., *Fluorescence and Judd Ofelt analysis of phenyl-containing europium chelate complexes in polystyrene*. Functional Materials, 2011. **18**(3): p. 315-319.
157. **JACINTO, C.**, et al., *Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses - A review*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3582-3597.
158. **MUN, J.H.**, et al., *Crystal growth and thermal conductivity of an Tm³⁺-doped Y₂O₃ for IR eye-safe laser*. Journal of Ceramic Processing Research, 2011. **12**(2): p. 169-172.
159. **KLEIN, P.H.**, *Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Specific Heat of Solids from a Single Experiment, with Application to Y_{1.98}Nd_{0.02}O₃*. Journal of Applied Physics, 1967. **38**(4): p. 1598-1603.
160. **JACINTO, C.**, et al., *Microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties of Nd:YAG fine grain ceramics and crystals*. Journal of Chemical Physics, 2008. **129**(10): p. 104705.
161. **FAN, T.Y.**, et al., *Cryogenic Yb³⁺-doped solid-state lasers*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007. **13**(3): p. 448-459.
162. **YAGI, H.**, et al., *The physical properties of transparent Y₃Al₅O₁₂ elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature*. Ceramics International, 2007. **33**(5): p. 711-714.
163. **KANSUWAN, P.** and J.M. Rickman, *The Role of Segregating Impurities in Grain-Boundary Diffusion*. J. Chem. Phys., 2007. **126**: p. 094707.

164. **JACINTO**, C., et al., *Thermal properties of barium titanium borate glasses measured by thermal lens technique*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(32-35): p. 3577-3581.
165. **MUN**, J.H., et al., *Growth and characterization of Tm-doped Y_2O_3 single crystals*. Optical Materials, 2007. **29**(11): p. 1390-1393.
166. **ANDRADE**, A.A., et al., *Thermal lens determination of the temperature coefficient of optical path length in optical materials*. Review of Scientific Instruments, 2003. **74**(1): p. 877-880.
167. **ASTRATH**, N.G.C., et al., *Influence of temperature and excitation procedure on the athermal behavior of Nd^{3+} -doped phosphate glass: Thermal lens, interferometric, and calorimetric measurements*. Journal of Applied Physics, 2009. **106**(7).
168. **MESSIAS**, D.N., et al., *Thermal and optical properties of Yb^{3+} - and Nd^{3+} -doped phosphate glasses determined by thermal lens technique*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2007. **43**(9-10): p. 751-757.
169. **YI**, Q., et al., *Investigation on the visible emission properties of Tm: Y_2O_3 transparent ceramic*, in *Pacific Rim Laser Damage 2011: Optical Materials for High Power Lasers*, J. Shao, K. Sugioka, and C.J. Stolz, Editors. 2011, SPIE.
170. **QUIMBY**, R.S. and W.J. Miniscalco, *Modified Judd-Ofelt Technique and Application to Optical-Transitions in Pr^{3+} -Doped Glass*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(1): p. 613-615.